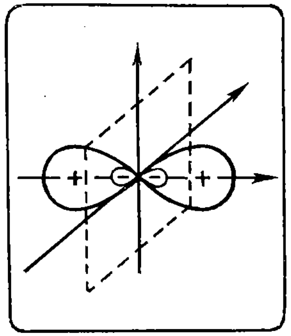
О. Я. НЕЙЛАНД

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебника для студентов
химических специальностей
высших учебных заведений

Москва «Высшая школа» 1990

ББК 24.2
Н 45
УДК 547

Рецензенты: кафедра органической химии Ростовского государственного университета (зав. кафедрой проф. А. Ф. Пожарский) и проф. В. М. Потапов (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Нейланд О. Я.
Н 45 Органическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1990. — 751 с.: ил.
ISBN 5-06-001471-1

В учебнике компактно и четко описаны основные классы органических соединений, которые расположены по характеристическим группам. Рассматриваются природа связей, пространственное строение молекул, механизмы реакций с использованием представлений квантовой химии, современные методы физической органической химии. Основное внимание уделено применению органических соединений в народном хозяйстве, сырьевым ресурсам органической химии.

Н $\frac{1705000000\ (4309000000)—009}{001\ (01)—90}$ 115—90 ББК 24.2
547

ISBN 5-06-001471-1

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ 1

УГЛЕВОДОРОДЫ

ЧАСТЬ 2

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ЧАСТЬ 3

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Книгу посвящаю памяти своего первого учителя органической химии, профессора Густава Яновича Ванага

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия в наши дни бурно развивается. Число органических соединений ежегодно увеличивается на несколько сот тысяч. Химики открывают все новые реакции, совершенствуют уже известные методы синтеза. Быстрому развитию органической химии способствует широкое применение новейших физических методов как для разделения сложных смесей веществ, так и для анализа органических соединений, установления их строения, изучения механизмов реакций органических соединений. На базе синтетической органической химии выросли и стали самостоятельными разделами теоретическая органическая химия (физическая органическая химия, квантовая органическая химия, стереохимия), органический анализ, биоорганическая химия и др.

Органическая химия создает теоретический фундамент для развития таких исключительно важных технологических отраслей, как нефтехимический синтез, основной органический синтез, тонкий органический синтез, промышленность полимеров, фармацевтическая промышленность и др.

Органическая химия играет важнейшую роль в создании принципиально новых видов продукции и принципиально новых технологий, новых конструкционных материалов и физиологически активных веществ для нужд медицины и сельскохозяйственного производства.

В настоящее время все более сложной задачей становится изучение огромного материала органической химии: изменяются теоретические представления о природе химической связи в органических соединениях и о механизмах реакций, появляются новые соединения, реакции, технологические процессы. Поэтому довольно трудно в учебнике ограниченного объема изложить материал, соответствующий требованиям программы для химических специальностей высших учебных заведений.

Последовательность изложения материала в этой книге отличается от обычно принятой в учебниках. Автор отказался от традиционного деления на алифатические и ароматические соединения. В основу построения учебника положена классификация углеводородов и их производных по характеристическим группам. В начале учебника изложен материал по углеводородам как основе построения любого органического соединения. Затем следуют функциональ-

ные производные углеводородов, заканчивается книга гетероциклическими соединениями. Функциональные производные углеводородов расположены от соединений с простой связью C—X к карбонильным соединениям и карбоновым кислотам, т. е. в порядке возрастания сложности (степени окисления углеродного атома) характеристической группы.

Новым является подход к изложению свойств отдельных классов соединений и характеристических групп в зависимости от типа гибридизации электронных орбиталей углеродного атома, непосредственно связанного с характеристической группой. Использованы также представления квантовой органической химии и результаты расчетов по методу Хюккеля.

Соединения с несколькими одинаковыми характеристическими группами помещены непосредственно после монофункциональных. Производные с различными (смешанными) характеристическими группами рассматриваются в главах, посвященных основным классам органических соединений.

В книге нет специальной главы, посвященной элементам биоорганической химии. Почти все необходимые данные по биологически важным органическим соединениям приведены в главах, посвященных соответствующим классам соединений.

Во введение книги кроме исторического обзора включены краткие сведения о методах очистки и анализа органических соединений, о классической электронной теории строения и стереохимии, о физических методах исследования, в том числе спектроскопических, о реакционной способности, типах реакций и реагентов, о классификации и номенклатуре.

Изучение курса органической химии не обязательно начинать с подробного изучения материала введения. С ним можно знакомиться постепенно, в процессе изучения основного материала.

Преимущества книги, по мнению автора, кроются в применяемой системе изложения материала, что позволяет весьма сжато, но на достаточно высоком уровне дать исчерпывающую информацию о всех важнейших классах органических соединений, их получении, физических и химических свойствах, практическом применении.

Материал книги в основном соответствует программе курса органической химии для университетов и технологических вузов. Некоторые разделы рассмотрены более глубоко (элементорганические и азоторганические соединения, карбоновые кислоты и их производные, производные угольной кислоты, гетероциклические соединения).

В основу книги легли курс лекций по органической химии, читаемый автором в Рижском политехническом институте в течение последних 20 лет, и учебное пособие, написанное автором и изданное в Риге на латышском языке издательством «Звайгзне» в 1977 г. Автор глубоко признателен рецензентам книги проф. В. М. Потапову, проф. А. Д. Гарновскому и ст. науч. сотр. Ю. Е. Алексееву за тщательный просмотр рукописи и ценные советы, немало способствовавшие улучшению книги.

Автор

Введение

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЕЕ РАЗВИТИЯ

«При переходе от исследований неорганических веществ к исследованиям органических веществ химик попадает в совершенно новую область,— писал в 1808 г. известный шведский химик Й. Берцелиус,— так как органическая химия является резко отличающейся отраслью науки». Берцелиус был первым, кто в курсе химии выделил специальную главу «Органическая химия».

С органическими веществами человечество познакомилось в самый ранний период развития. Органические вещества получали из растений и животных организмов. Эти вещества обладали меньшей устойчивостью, чем вещества неживой природы, и имели более сложный состав. Приготовление пищи и одежды были первыми химическими процессами, которые уже в древности привели к получению первых индивидуальных органических веществ, таких, как сахар, спирт, уксус, винный камень, красители и др.

До середины XVIII в. органические вещества систематически не изучались. Первым химиком, который вплотную начал заниматься ими, был К. Шееле (около 1770 г.). До него были известны только четыре органические кислоты: уксусная, муравьиная, бензойная и янтарная. Шееле из природных продуктов получил винную, молочную, лимонную, яблочную и другие кислоты, а также глицерин.

Берцелиус в своем курсе химии рассматривал органические вещества в отдельной главе, при этом особенно подчеркивал большие различия между неорганическими и органическими веществами. Он считал, что неорганические соединения можно получить в лаборатории в результате различных химических превращений. Органические же соединения образуются только в организмах в результате жизненных процессов, под влиянием таинственной «жизненной силы» (*vis vitalis*). Так утвердилась теория *витализма*, согласно которой органические вещества не могут быть получены из простых неорганических веществ. Эта теория в значительной мере тормозила развитие исследований в органической химии. Но были химики, которые пытались доказать, что органические вещества могут быть получены в колбах из простых неорганических веществ, т. е. могут быть синтезированы. Борьба между сторонниками витализма и химиками-синтетиками уже давно принадлежит истории химии. Но эта борьба способствовала развитию таких важных сторон органической химии, как органический синтез и органический анализ.

Первые синтезы органических веществ удалось провести немецкому химику Ф. Вёлеру. В 1824 г. он наблюдал образование щавелевой кислоты из дициана, а в 1828 г.— образование мочевины из цианата аммония. Были разработаны методы для элементного анализа органических соединений: Ж. Дюма разработал метод количественного определения азота, а Ю. Либих — метод определения углерода и водорода в органических соединениях. В середине XIX в. быстро расцвел органический синтез. В 1845 г. Г. Кольбе синтезировал уксусную кислоту, в 50-е годы М. Бертло из простых неорганических веществ синтезировал муравьиную кислоту, этиловый спирт, ацетилен, бензол, метан, а из глицерина и жирных кислот получил жиры.

Русский химик А. М. Бутлеров в 1861 г. из метилениодида получил полимер формальдегида, а на основе последнего впервые получил сахаристое вещество «метиленитан», т. е. осуществил первый полный синтез сахаристого вещества.

Одновременно развивались и укреплялись методы количественного элементного анализа органических соединений.

Весьма скоро химики убедились, что органические вещества подчиняются тем же закономерностям, что и неорганические. Но деление химии на неорганическую и органическую сохранилось. Критерием деления стал состав веществ. А. Кекуле в 1851 г. определил органическую химию как химию соединений углерода. Однако это определение не вполне последовательно. Есть группы соединений углерода, которые все-таки причисляют к неорганическим (оксид и диоксид углерода, карбонилы металлов, карбонаты, карбиды). В то же время все металлорганические соединения могут быть причислены к органическим. Определение, данное Кекуле, упускает из виду принципы образования органических соединений.

Более точное определение органической химии было дано К. Шорлеммером в 1889 г.: «Органическая химия является химией углеводородов и их производных». Это определение тоже не проводит резкой границы между органической и неорганической химией. Так, например, оксиды углерода мы можем рассматривать как неорганические и как органические (производные метана) соединения. Большое семейство элементорганических соединений принадлежит одновременно как органической, так и неорганической химии («третья химия»)

Все органические соединения являются производными соединений углерода и водорода — углеводородов. Углеводородов очень много. При замещении одного или более водородных атомов другими атомами или группировками получаем новые соединения. Аналогично, замещая углеродный атом другими (гетероатомами), получаем новые соединения, в том числе гетероциклические. Принципом построения органических соединений является замещение.

Органические соединения часто кроме атомов углерода и водорода содержат кислород, азот и другие элементы. Существует также возможность различного соединения атомов друг с другом. Каждое конкретное соединение имеет определенное расположение атомов в молекуле, т. е. имеет определенное строение, или структуру.

Понятие о строении (структуре) органических соединений и соответствующая теория химического строения (структурная теория) возникли в 1858—1861 гг. и большую роль в этом сыграли работы трех ученых, имена которых вошли в историю химии,— немецкий химик А. Кекуле, шотландский химик А. Купер и русский химик А. М. Бутлеров. На основе теории строения стал возможным быстрый прогресс органической химии.

Развитие органической химии идет по двум основным направлениям: с одной стороны, это развитие теоретической и синтетической органической химии, а с другой — развитие промышленного органического синтеза. Синтетическая органическая химия занимается получением различных, в том числе новых органических соединений и разработкой новых методов синтеза. Для успешного развития синтеза необходимы надежные методы анализа. Фактический материал, накопленный синтетической органической химией, систематизирует и объясняет теоретическая органическая химия. В свою очередь, новые теоретические выводы стимулируют поиск новых типов реакций и новых классов соединений. В этом заключается единство синтетической и теоретической органической химии, и на этом твердом фундаменте строится многоэтажное здание органической химии. Сказанное иллюстрирует сам ход развития химии.

Первый период — до рождения теории химического строения (1820—1860) — характеризуется интенсивным поиском в области синтеза для получения природных органических веществ. Исследования еще разрознены и не объединены в общую систему, т. е. фактов много, а взаимосвязи уловить не удается. Этот период хорошо описывает Ф. Вёлер в одном из своих писем Й. Берцелиусу (1835): «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть». Этот период закончился созданием теории строения, на основе которой и родилось неисчислимое количество новых идей.

Для периода, предшествующего возникновению электронных теорий (1860—1910), характерен особенно интенсивный расцвет синтеза, открытие новых классов органических соединений, синтез сложных природных веществ. Удалось синтезировать такие вещества, как природные красители ализарин (К. Гребе, К. Либерман, 1869) и индиго (А. Байер, 1879), алкалоид никотин (А. Пикте, 1904). Развивалась химия синтетических красителей, создавались первые синтетические лекарственные вещества. Зародились основы стереохимии (1874).

Первые десятилетия XX в. отмечены внедрением в органическую химию новых методов исследования — физических методов, проникновением электронных теорий в теоретическую органическую химию, проведением искусных синтезов природных веществ — са-

харов, полипептидов, пуринов, дубильных веществ (Э. Фишер). В 30-е годы создавалась квантовая органическая химия.

Современную синтетическую и теоретическую органическую химию отличает широкое применение физических методов, которые облегчают выяснение структуры соединения и исследование механизма реакции. Современная органическая химия вооружена множеством специфических приемов для введения определенных групп в органические соединения, эффективными методами для разделения смесей и очистки веществ. Стабильной теоретической базой органической химии являются электронная теория и представления квантовой химии. В настоящее время можно синтезировать почти любое сложное органическое соединение, теоретически можно предсказать существование новых необычных соединений. Синтезированы природные соединения с очень сложной структурой: алкалоиды стрихнин и морфин, зеленый пигмент растений хлорофилл, витамин B_{12} (Р. Вудворд), полипептиды с более чем 30 остатками аминокислот: например, гормон инсулин человека, состоящий из 51 остатка аминокислот (П. Зибер), рибонуклеиновые кислоты, состоящие из 50 и более нуклеозидов (Г. Корана).

На стыке двух наук — биохимии и органической химии — возникли новые научные направления — молекулярная биология и биоорганическая химия. Молекулярная биология — наука, ставящая своей задачей познание природы явлений жизнедеятельности путем изучения биологических объектов и систем на уровне, приближающемся к молекулярному, а в ряде случаев и достигающем этого предела. В первую очередь это касается белков и нуклеиновых кислот. Биоорганическая химия изучает органические вещества, участвующие в процессах жизнедеятельности (белки, нуклеиновые кислоты, ферменты, витамины, углеводы, липиды, гормоны, алкалоиды и др.), занимается моделированием основных биопроцессов.

С другой стороны, органическая химия в некоторых областях стыкуется с физикой твердого тела. Синтезируются органические соединения, которые в твердом состоянии обладают свойствами полупроводников и металлов (органические полупроводники и «органические металлы») *. Отмечены случаи, когда при низких температурах (ниже 11 К) кристаллы некоторых органических соединений приобрели свойство сверхпроводимости.

Органический синтез является не только основой органической химии, самой необходимой частью ее прогресса, но и отраслью увлекательной научной работы, которая полна приключений и требует высокого мастерства.

Достижения органического синтеза непосредственно влияют на развитие промышленного органического синтеза. В свою очередь промышленный органический синтез и народное хозяйство в целом выдвигают новые проблемы перед теоретической и синтетической органической химией. Зарождение промышленного органического

* «Органическими металлами» называют органические соединения, обладающие в твердом состоянии большой электрической проводимостью, возрастающей при охлаждении.

синтеза следует искать в начале XIX в., когда ученые начали исследовать продукты сухой перегонки каменного угля, открыли бензол, другие ароматические углеводороды и их производные и искали для них применение. Получение бензола в больших количествах из дешевого сырья способствовало изучению его химических свойств. В результате был получен синтетический анилин (Н. Н. Зинин, 1842) и на его базе синтетические красители. Производство органических красителей (анилинокрасочная промышленность) было одним из первых промышленных органических синтезов. Дешевые синтетические красители вытеснили более дорогие природные. Это одна из характерных черт промышленного органического синтеза — производство продукции, более дешевой по сравнению с природными продуктами, и производство веществ, вообще не встречающихся в природе.

В настоящее время экономический и военный потенциал любого государства оценивается, в частности, и по уровню развития химической промышленности, в том числе промышленного органического и нефтехимического синтеза, так как он включает такие важные отрасли промышленности, как переработка нефти, природного газа и каменного угля, производство синтетического каучука, полимерных материалов, органических красителей, взрывчатых веществ, лекарственных веществ, средств для борьбы с сельскохозяйственными вредителями (пестицидов) и т. д.

2. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Первыми источниками получения органических веществ были животные и растительные организмы и продукты их жизнедеятельности. Каждый живой организм представляет собой своеобразную химическую лабораторию, в которой осуществляются как процессы синтеза, так и распада. В растительных организмах из простых исходных веществ (диоксид углерода, вода) под воздействием солнечной энергии синтезируются сложные органические вещества (фотосинтез). В животных организмах, наоборот, сложные органические вещества (сахара, белки, жиры) распадаются на более простые, часть из них как бы «сгорает», отдавая энергию и превращаясь в CO_2 и H_2O, но в то же время в организме также синтезируются специфические белки, жиры и другие вещества. Растительный мир является главным производителем органических веществ. Особое место в этом отношении занимают деревья. Древесина и полученные из нее целлюлоза и лигнин являются ценным сырьем для химической переработки. Так, например, сухая перегонка древесины с давних времен применялась для получения органических соединений, таких, как уксусная кислота, метиловый спирт (древесный спирт), ацетон, фенолы.

В настоящее время химическая переработка древесины используется в бумажной промышленности, в производстве целлюлозы, искусственного волокна, кинофотопленки. Кислотный гидролиз дре-

весины дает смесь моносахаридов, используемую в производстве глюкозы, этилового спирта, фурфурола и других органических соединений.

В природе происходит непрерывный процесс превращения органических веществ. В организмах органические вещества распадаются (окисляются) быстро, а при соприкосновении с воздухом идет медленное окисление и другие процессы (например, гниение), которые вызываются воздействием микроорганизмов. В результате этих процессов образуются как простые вещества (CH_4, CO_2, H_2O, NH_3), так и более сложные органические вещества. Если превращение протекает без доступа воздуха, тогда очень медленно образуются более богатые углеродом продукты (процесс обугливания). Таким путем из остатков древних растений в течение миллионов лет образовался каменный уголь.

Продукты сухой перегонки каменного угля (коксования) — коксовый газ, каменноугольная смола, подсмольная вода — являются ценными источниками для получения различных органических соединений: бензола, толуола, ксилола и других ароматических углеводородов, фенола и его гомологов, пиридина и других гетероциклических соединений. Следует упомянуть и такие источники сырья, как горючие сланцы и торф.

В XX в. с каменным углем успешно соперничают нефть и природный газ. Согласно некоторым теориям нефть образовалась из останков древних организмов. Следовательно, источники этого сырья тоже следует искать в живой природе. В результате переработки нефти получают различные углеводороды, являющиеся не только топливом для двигателей внутреннего сгорания и реактивных, но и ценнейшим и незаменимым сырьем для промышленного органического синтеза. Главной составной частью природного газа является метан. В настоящее время используют метан и как ценное топливо, и в органическом синтезе (например, для получения ацетилена).

В настоящее время мировое производство продуктов основного органического синтеза базируется на использовании нефти и природного газа (около 95%). Уголь, сланцы, торф, древесина обеспечивают не более 5% потребляемого сырья.

Химической переработке подвергается около 5% добываемой нефти и ее продуктов. Остальная часть сжигается в различных двигателях и топках, в результате чего в воздух выбрасывается огромное количество CO_2 (около 20 миллиардов тонн в год).

Ресурсы нефти и газа ограничены. Ресурсы угля довольно велики. На его основе можно организовать выработку синтетических нефти и газа.

Назрела проблема поисков нового сырья для органического и нефтехимического синтеза. Это может быть продукт фотосинтеза — самого крупного химического процесса на земле — растительная биомасса, состоящая в основном из целлюлозы и более простых углеводов (сахаров). Актуальными становятся промышленные синтезы на основе CO_2. Поэтому во многих лабораториях мира в настоящее время ведутся исследования по использованию CO_2, растительной биомассы, угля, сланцев, древесины для получения дешевого углеводородного сырья.

3. ПРОСТЕЙШИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При изучении органических веществ химики уже давно столкнулись с существенным вопросом: что считать чистым, индивидуальным органическим веществом и как его получить?

Органические вещества, встречающиеся в природе, а также получающиеся в лабораториях и на химических заводах, обычно представляют собой смеси нескольких органических соединений. Компонентами смеси могут быть и неорганические вещества (соли, вода и др.). Для оценки чистоты вещества выбирают такие физико-химические характеристики, которые меняются в зависимости от степени его чистоты и являются постоянными для чистого индивидуального вещества.

Для характеристики чистоты вещества используют следующие константы и методы: температура плавления, температура кристаллизации, температура кипения, коэффициент преломления света, плотность, данные спектров поглощения (коэффициент интенсивности поглощения в электронных и инфракрасных спектрах), данные спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрии, хроматографический анализ, люминесцентный анализ и др.

Получить чистое вещество — означает разделить данную смесь веществ на индивидуальные вещества, очистить до желаемой степени чистоты. Здесь необходимо различать две совокупности методов: методы разделения смеси на компоненты, которые еще не являются чистыми, и методы конечной очистки. Сегодня мы знаем методы разделения, которые дают компоненты высокой чистоты: например газовая хроматография, жидкостная хроматография под высоким давлением.

Говоря о чистоте химических веществ, нужно отдавать себе отчет в том, что абсолютно чистое вещество можно представить только теоретически. Абсолютно чистых веществ нет и быть не может. В зависимости от метода очистки вещество содержит определенное количество примесей. Обычными методами очистки можно достичь содержания основного вещества 99,9. . .99,95%. Специальными методами глубокой очистки можно уменьшить содержание примесей для органических веществ до 10^{-3}. . .10^{-4}%.

Кристаллизация. Кристаллизация является классическим методом очистки кристаллических веществ. Метод основан на том, что разные вещества имеют разную растворимость в определенном растворителе, причем понижение температуры (за редкими исключениями) приводит к уменьшению растворимости веществ. Фильтро-

ванием горячего раствора отделяют нерастворимые примеси, и после охлаждения вещество выделяется из раствора в виде кристаллов. Повторные перекристаллизации обычно уменьшают количество примесей. Вариантом метода является *кристаллизация из расплава*. Специальный вариант — *зонная плавка* — применяется для глубокой очистки веществ.

Возгонка (сублимация). Многим кристаллическим веществам свойственна способность к возгонке, т. е. к переходу в газовую фазу, минуя жидкую, с последующей кристаллизацией из газовой фазы. Этот метод позволяет отделить сублимирующиеся вещества от несублимирующихся примесей и разделить смесь веществ с разными температурами сублимации или температурами кристаллизации из газовой фазы (*градиентная возгонка*). Если вещества возгоняются трудно и при высоких температурах разлагаются, применяют возгонку в вакууме или в высоком вакууме — до 0,0013 Па (10^{-5} мм рт. ст.) *. Высоковакуумная возгонка в различных вариантах применяется для глубокой очистки.

Перегонка (дистилляция). Для многих низкоплавких веществ и большинства жидких хорошим методом очистки является фракционная перегонка при условии, что разница в температурах кипения компонентов смеси достаточно велика и не образуются азеотропные смеси. Селективность (эффективнсcть) фракционной перегонки можно увеличить специальными приспособлениями: дефлегматорами, дистилляционными колоннами и др. Для высококипящих веществ применяется *вакуумная перегонка*. Вариантом метода является перегонка двухкомпонентных систем, которые при охлаждении расслаиваются, например *перегонка с водяным паром*.

Хроматография. Методы хроматографического разделения основываются на различной способности веществ адсорбироваться на поверхности сорбента или распределяться между двумя несмешивающимися фазами (жидкость — жидкость, жидкость — газ), из которых одна фаза (жидкая) находится на поверхности сорбента. Поэтому различают разные виды хроматографии, а именно: жидкостную адсорбционную и распределительную хроматографию, газовую хроматографию.

Жидкостная адсорбционная хроматография основана на различной способности веществ сорбироваться на поверхности сорбента и десорбироваться при пропускании растворителя — элюента. В качестве сорбентов применяют оксид алюминия, кремниевую кислоту и диоксид кремния (силикагели), гранулированные полисахариды (например, декстраны) или другие полимеры, которые в растворителе набухают, образуя гранулированный гель (гель-хроматография).

Осуществляют разделение двумя способами: в хроматографических колонках и в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография). На рис. 1 дана принципиальная схема разделения смеси в колонке.

* 1 мм. рт. ст.=133,3 Па.

На рис. 2 изображена схема установки для тонкослойной хроматографии. На стеклянную пластинку нанесен тонкий слой сорбента. Он может быть незакрепленным или закрепленным. На пластинке помещают каплю раствора смеси веществ. Элюент на пластинку поступает через капиллярную щель или же конец пластинки просто погружают в элюент.

На пластинке можно наблюдать разделение смеси на компоненты визуально непосредственно после хроматографирования, если вещества окрашены, или после обработки химическим проявителем (рис. 3), или же, если разделяемые компоненты способны флуоресцировать, рассматривая пластинку под ультрафиолетовой лампой.

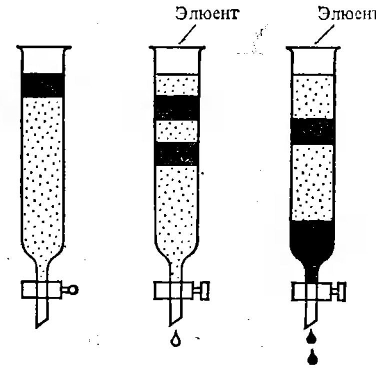


Рис. 1. Принципиальная схема колоночной хроматографии

Жидкостная распределительная хроматография является разновидностью адсорбционной хроматографии, в которой сорбент (носитель) покрыт тонкой пленкой какой-то жидкости. Элюентом обычно является растворитель, который не смешивается с жидкостью на сорбенте. При пропускании элюента происходит распределение веществ между жидкой фазой и элюентом.

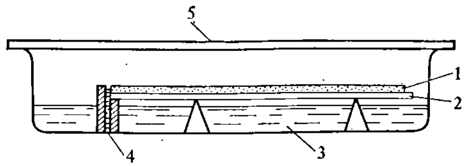


Рис. 2. Установка для тонкослойной хроматографии:
1 — сорбент; *2* — пластинка; *3* — элюент; *4* — капиллярная щель; *5* — крышка

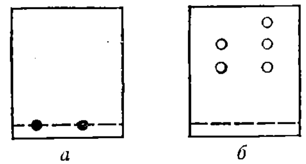


Рис. 3. Тонкослойная хроматограмма:
а – до элюации; *б* – после элюации

Если сорбентом распределительной хроматографии является бумага (вода сорбирована на целлюлозе), метод называется *бумажной хроматографией*. Применяются также крахмал и специальные силикагели, обработанные водой. Метод осуществляется в колонке или в тонком слое.

Ионообменная хроматография. В этом методе в качестве сорбента используют специальные материалы — *иониты*. Иониты представляют собой полимеры с кислотными или основными группами. Эти полимеры в воде не растворяются, а только набухают. Метод применим только для разделения смеси органических кислот или оснований. Вещества на сорбенте связываются химически (солеобразование). В качестве элюентов применяются растворы кислот или

оснований с различными pH. Процесс осуществляется в колонках или в тонком слое.

Тонкослойная хроматография является аналитическим методом. Колоночная хроматография применяется в препаративных целях. В последние годы развивается колоночная хроматография под давлением (элюент продавливается через колонку под высоким давлением и состав элюента анализируется в автоматическом режиме). В этом случае можно использовать длинные колонки, что позволяет достичь более эффективного разделения. Сконструированы специальные приборы, которые могут работать в аналитическом и препаративном режимах.

Газовая хроматография применяется для разделения смесей газообразных или легкоиспаряемых жидких и твердых веществ. Принцип метода подобен жидкостной хроматографии. Разделяемую смесь разбавляют газом-носителем (H_2, N_2, He) и вводят в адсорбционные колонны. Газ-носитель является одновременно растворителем и элюентом. В качестве сорбентов используют тонкие порошки силикатных материалов, которые могут быть чистыми (газо-адсорбционная хроматография) или покрытыми пленкой нелетучей жидкости (газо-жидкостная хроматография). Используют также капилляры, покрытые внутри пленкой нелетучей жидкости (капиллярная хроматография). Газ-носитель постепенно десорбирует компоненты

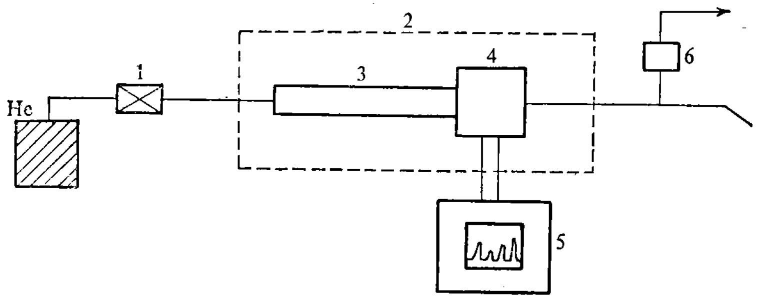


Рис. 4. Принципиальная схема газового хроматографа:
1 – регулятор потока газа-носителя; *2* – термостат; *3* – адсорбционная колонка; *4* – детектор; *5* – самописец; *6* – установка для улавливания фракций

смеси и уносит с собой. Присутствие органических веществ в газеносителе и их количество обнаруживается при помощи специальных детекторов и фиксируется самописцем. В препаративной хроматографии газ-носитель затем пропускают через специальные приемники, в которых органические вещества улавливают вымораживанием (рис. 4).

Этим методом можно достичь полного разделения смеси. При использовании адсорбционных колонн повышенной мощности метод применяется как препаративный для разделения небольших количеств веществ (1. . .10 г).

Гель-фильтрация. При гель-фильтрации гель действует подобно молекулярному ситу, разделяя молекулы в зависимости от молекулярной массы и размера. Матрица представляет собой множество пористых частиц, между которыми находится элюент. Если в верхнюю часть колонки внесена анализируемая смесь, то большие молекулы не могут войти в поры между частицами и элюируются первыми. Вещества с молекулами меньшего размера задерживаются на некоторое время в порах геля. Поэтому при разделении смеси веществ компоненты смеси выходят из колонки в порядке уменьшения молекулярной массы и размера молекул.

Метод осуществляется в виде колоночной хроматографии. В качестве гелей применяют гранулированные набухшие полисахариды и другие полимеры. Гель-фильтрацию используют для разделения смесей биологических объектов (белков и др.).

Электрофорез. Разделение компонентов смеси при электрофорезе основано на различии в их подвижности в постоянном электрическом поле на каком-то сорбенте, обычно в геле (например, в полиакриламидном геле). Метод применим для разделения заряженных частиц (катионов или анионов).

Образец наносят в виде узкой зоны на поверхность геля. При наложении электрического поля компоненты мигрируют в гель. Зоны компонентов с различными подвижностями отделяются друг от друга и передвигаются с различными скоростями через гель в элюционную камеру (нижнюю часть колонки), откуда они вымываются непрерывным потоком элюента — буферного раствора с определенным pH.

2. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

После того как вещество получено в чистом виде, оно может быть подвергнуто дальнейшим исследованиям.

Первой задачей является качественное и количественное определение элементного состава. Затем по данным элементного анализа вычисляют простейшую суммарную формулу, определяют молекулярную массу и вычисляют истинную молекулярную брутто-формулу. И наконец, заключительным этапом является определение молекулярной структуры. Это является самой сложной задачей. Для этой цели используют химические методы (постепенное расщепление, получение производных), а в последнее время все чаще применяют физико-химические методы (масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия во всех ее вариантах).

Количественный и качественный элементный анализ. Методы анализа органических соединений были созданы в начале XIX в., но их усовершенствование продолжается до наших дней. В основе методов анализа лежит полное расщепление органического вещества в результате окисления или другим путем и определение химических элементов известными методами. Углерод определяют в виде CO_2, водород — в виде H_2O, азот — измерением объема N_2 или определением NH_3 или NaCN (в зависимости от вида расщепления), галогены — в виде галогенид-ионов, серу — в виде сульфат- или сульфид-иона, фосфор — в виде фосфат-иона и т. д.

Качественно углерод и водород определяют при нагревании с CuO:

$$C_nH_{2n}+3nCuO \longrightarrow nCO_2+nH_2O+3nCu$$

и выделяющийся диоксид углерода обнаруживают пропусканием газа в раствор $Ba(OH)_2$, а воду обнаруживают визуально на стенках пробирки.

Азот, серу и галогены качественно определяют при сплавлении с натрием. Образующиеся NaCN, Na_2S и галогениды натрия обнаруживают в водном растворе обычными аналитическими реакциями.

Для количественного анализа органических соединений существуют специальные приборы. Раньше обычно применялись установки для макроанализа (навеска образца 0,2. . .0,5 г). В наши дни распространены различные приборы для микроанализа (навеска 0,001. . .0,01 г), для ультрамикроанализа (навеска 10^{-6}. . .10^{-4} г). Для количественного определения углерода и водорода используют приборы, в которых органическое вещество сжигают в токе кислорода: CO_2 улавливают раствором KOH, а H_2O — специальным абсорбентом и определяют взвешиванием. Для количественного определения азота используют сожжение вещества при нагревании с CuO и объем выделившегося газа измеряют в азотометре над раствором KOH. Галогены и серу количественно определяют сожжением образца в атмосфере кислорода, растворением газов в воде и титрованием галогенид-ионов или сульфат-иона.

Разработаны автоматические микроанализаторы с использованием принципа газовой хроматографии, в которых одновременно определяют углерод, водород, азот и серу.

Молекулярную массу соединения обычно определяют масс-спектрометрически.

4. ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Число описанных в литературе органических соединений огромно, оно достигло 6 млн и продолжает увеличиваться. Интересно проследить динамику роста числа органических соединений. По приблизительным оценкам, к 1945 г. был получен 1 млн соединений, за период 1945—1959 гг.— около 1 млн, а за 1960—1969 гг.— 1,2 млн новых соединений. К 1970 г. было описано уже 3,4 млн органических соединений, а к 1977 г. их стало уже около 5 млн. В последнее время ежегодно получают около 200—250 тыс. новых органических соединений.

Естественно, возникает вопрос, можно ли освоить этот огромный материал и ориентироваться в неисчислимом мире органических веществ? С чего начинать?

Начинать следует с **учебников и учебных пособий** по органической химии, в которых систематизированы знания об органических соединениях. Органическая химия находится в непрерывном процессе развития, меняется и совершенствуется методика изложения материала органической химии, поэтому здесь перечислены только фундаментальные издания по курсу органической химии, вышедшие в последние десятилетия.

1. **Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.** Начала органической химии. В 2 т. М., 1974.

2. **Моррисон Р., Бойд Р.** Органическая химия. М., 1974.

3. **Перекалин В. В., Зонис С. А.** Органическая химия. М., 1982.

4. **Гауптманн З., Грефе Ю., Ремане Х.** Органическая химия. М., 1979.

5. **Терней А.** Современная органическая химия. В 2 т. М., Мир, 1981.

6. **Кери Ф., Сандберг Р.** Углубленный курс органической химии. В 2 т. М., Химия, 1981.

7. **Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т.** Органическая химия. М., Высшая школа, 1981.

8. **Степаненко Б. Н.** Курс органической химии. М., Высшая школа, 1981.

9. **Грандберг И. И.** Органическая химия. М., Высшая школа, 1987.

При углубленном изучении органической химии и научной работе в области органической химии каждый сталкивается со сложной проблемой информации. Как узнать, что полученное нами вещество является новым, ранее неизвестным? Это очень существенно. Кроме того, химику в обыденной работе часто необходимо узнать данные о свойствах тех или иных соединений. Где их искать?

Для решения этой проблемы необходимо использовать специальную литературу. Она охватывает первичные (научные статьи, патенты и авторские свидетельства, диссертации, научные отчеты), вторичные (реферативные журналы, сигнальная информация, справочники, обзоры, монографии), третичные (указатели реферативных журналов, библиографические указатели, указатели справочников) и четвертичные (сводные указатели, указатели библиографий) источники.

Важнейшим первоисточником являются **журналы**, в которых химики публикуют статьи о новых веществах и их свойствах, о результатах теоретических разработок.

Журналы и другие периодические издания, в которых можно найти статьи по органической химии, исчисляются тысячами. Каждый год появляется более чем 200 000 публикаций в области органической химии. По данным Института научной информации (США), 96% информации в области органического синтеза можно почерпнуть из 100 главных журналов, две трети важнейшей информации — при чтении около 30 журналов. Около 60% важнейших статей по органической химии публикуются на английском языке, 20% — на русском языке, 10% — на немецком.

Патентная литература является специфическим источником информации, в которой главным образом описаны методы получения веществ и практическое применение без данных теоретического характера. Описания патентов имеются в патентных библиотеках. Патенты реферируются в общих реферативных журналах, кроме того, издается специальная патентная информация. В области синтетической органической химии патентная информация опережает публикации в научной периодике на 1—3 года.

Чтобы облегчить работу с этим огромным материалом, издаются реферативные журналы (вторичные источники). В этих журналах оригинальные журнальные статьи и патенты очень кратко пересказываются (реферируются), а рефераты систематизируются. Наиболее важными реферативными журналами являются: Chemisches Zentralblatt (до 1970 г.), Chemical Abstracts, реферативный журнал «Химия», Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus.

Фундаментальным **справочником** по органической химии является справочник Бейльштейна (Beilstein's Handbuch der organischen Chemie). Инициатор его создания и первый составитель — русский академик Ф. Ф. Бейльштейн. Задача справочника — собрать все существенные сведения о всех известных органических веществах. В основном издании, состоящем из 31 тома, собраны сведения о соединениях, опубликованные до 1 января 1910 г. Имеются четыре дополнения: первое дополнение охватывает литературу за 1910—1919 гг., второе — за 1920—1929 гг., третье — за 1930—1949 гг. (еще не завершено), четвертое — за 1950—1959 гг. Издается этот справочник Бейльштейновским институтом в ФРГ.

Подробно с проблемой химической информации можно ознакомиться в книге: **Потапов В. М., Кочетова Э. К.** Химическая информация. Что, где и как искать химику в литературе.— М.: Химия, 1979.

5. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Теоретическими основами органической химии являются теория строения органических соединений и теория реакционной способности, т. е. учение о соединении атомов в молекуле, о взаимном влиянии атомов в молекуле и о протекании реакций. Критериями ценности теории являются:

а) способность систематизировать имеющийся фактический материал;

б) способность объяснить природу той силы, которая удерживает атомы в молекуле (природу химической связи);

в) способность объяснить протекающие химические процессы, физические и химические свойства веществ;

г) возможность предсказания новых химических реакций, новых типов соединений и т. д.

1. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теория радикалов. Исторически первой в органической химии была теория радикалов. В создании этой теории важную роль сыграла электрохимическая теория химической связи Й. Берцелиуса, господствовавшая в то время в неорганической химии. Согласно этой теории («дуалистическая теория») все соединения образуются из противоположно заряженных частиц (элементов) в результате сил электростатического притяжения. В органических соединениях роль таких заряженных частиц играют не только атомы, но и целые группировки атомов, названные *радикалами*. Принималось, что радикалы в органической химии соответствуют элементам в неорганической химии и способны переходить в химических реакциях от одного соединения к другому в неизмененном виде. Первым таким радикалом был бензоил, обнаруженный в бензойной кислоте, бензоилхлориде и бензальдегиде (Ю. Либих, Ф. Вёлер).

Теория радикалов дала некоторую основу для систематизации соединений, в некоторых случаях удалось объяснить свойства соединений. Теория имела некоторую силу предвидения — можно было предсказать существование соединений, содержащих до тех пор неизвестные комбинации радикалов.

Но вскоре догма о неизменяемости радикалов потерпела поражение. Ж. Дюма показал, что водородные атомы в органических соединениях легко могут быть замещены атомами хлора (явление металепсии). Так возникло необъяснимое в рамках теории радикалов противоречие: как положительный водородный атом может быть замещен отрицательным атомом хлора.

Теория типов. Теория типов была построена Ж. Дюма на руинах радикальной теории с сохранением понятия о группировках атомов— радикалах. Предлагалось классифицировать органические соединения по типам. Например, уксусная и хлоруксусная кислоты принадлежат к одному типу. Эта теория заложила основу для новых химических поисков — синтеза новых соединений одного типа. Так, А. Гофман и А. Вюрц, исходя из типа аммиака, впервые синтезировали аналоги аммиака — амины:

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right. \qquad N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

Унитарная теория. Теорию типов дополнила унитарная теория. Эту теорию создали Ш. Жерар и О. Лоран в 50-е годы XIX в. и назвали ее унитарной в противоположность дуалистической теории Берцелиуса. В основе унитарной теории лежит *принцип замещения*. Все органические соединения могут быть образованы из определенных типов при замещении водородных атомов органическими (углеводородными) группировками — радикалами. Основными типами являлись:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

тип воды; тип аммиака; тип водорода; тип хлороводорода

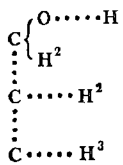
При помощи унитарной теории были предсказаны и синтезированы новые классы соединений, например ангидриды кислот, многоатомные спирты. Эта теория отрицала любую возможность познания расположения атомов в молекуле. Она не была в состоянии объяснить некоторые явления изомерии, например существование двух углеводородов с формулой C_4H_{10}. Такая изомерия называлась «тонкой изомерией».

Теория строения. В ходе развития органической химии синтезировались все новые и новые соединения, описание которых не было под силу унитарной теории. На основе работ Франкланда появилось понятие о *валентности элементов*, т. е. способности химических элементов присоединять только определенное число атомов других элементов. А. Кекуле первым выдвинул принцип четырехвалентности углерода и доказал, что углеродные атомы способны соединяться между собой и образовывать длинные цепи. А. Кекуле предложил новый тип соединений — тип метана.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$$

тип метана

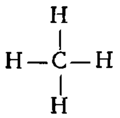
В конце 50-х годов XIX в. в органической химии уже узаконились некоторые принципы: в реакциях различные группировки могут переходить от одного соединения к другому, существует возможность замещения одного атома другим, атомы могут соединяться между собой только в строго определенных пропорциях. Но не было ясности в том, существует ли какая-то взаимосвязь между составом соединения и его химическими свойствами, существует ли определенная последовательность соединения атомов в молекуле.



В конце этого периода были сделаны попытки изобразить в формулах последовательность соединения атомов в молекулах. Первым такие графические формулы предложил А. Купер. Примером может служить приведенная здесь формула пропилового спирта по А. Куперу.

19 сентября 1861 г. на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере русский химик А. М. Бутлеров докладывал о новых воззрениях в органической химии. Он выдвинул новое понятие — *структура*, которое отражало последовательность строения атомов в молекуле. Так родилась *структурная теория*, или *теория химического строения*.

Для изображения последовательности соединения атомов в молекуле Бутлеров предложил использовать черточки между атомами. Примером может служить изображение формулы метана:



метан

Правильность теории строения А. М. Бутлеров неопровержимо доказал, синтезировав три изомера углеводорода C_5H_{12}, которые были им теоретически предсказаны.

Теория строения состоит из следующих положений:

1. В молекулах веществ существует строгая последовательность химического связывания атомов, которая называется химической структурой (строением).

2. Химические свойства вещества определяются природой элементарных составных частей, их количеством и химическим строением.

3. Если у веществ с одинаковым составом и молекулярной массой различное строение, возникает явление изомерии.

4. Так как в конкретных реакциях изменяются только некоторые части молекулы, то исследование строения продукта реакции помогает определить строение исходной молекулы.

5. Химическая природа (реакционная способность) отдельных атомов молекулы меняется в зависимости от окружения, т. е. от того, с какими атомами других элементов они соединены.

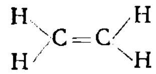
Теория Бутлерова дает принципиальную возможность познания геометрии молекулы (микроскопических свойств) через познание химических свойств (макроскопических свойств). Основные положения теории строения сохраняют свое значение и в наши дни.

Структурные формулы в руках химиков стали мощным оружием. Они позволяют делать выводы о химических свойствах соединений, дают возможность систематизировать огромный материал органической химии, предсказать существование неисчислимого количества новых соединений.

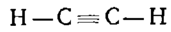
Но оказалось, что не все могла объяснить и теория строения. Много сложностей возникло с выделенными из каменноугольной смолы бензолом C_6H_6 и его гомологами, с так называемыми ненасыщенными соединениями — этиленом, ацетиленом и др. Как изобразить их строение? Не было ясности и с пространственным строением молекул органических соединений.

Здесь уместно привести высказывание А. М. Бутлерова, которое верно на любом этапе развития науки: «Факты, которые не могут быть объяснены существующими теориями, наиболее ценны для науки. При изучении именно этих фактов ожидается прогресс науки в ближайшем будущем».

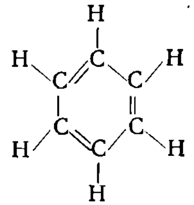
Было предложено соединения типа этилена писать с двойной связью, соединения типа ацетилена — с тройной. Для соединения типа бензола А. Кекуле написал структуру с шестичленным циклом и тремя двойными связями:



этилен



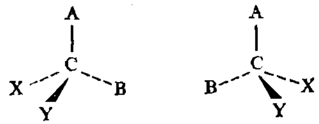
ацетилен



бензол

Я. Вант-Гофф и независимо от него Ж. Ле Бель в 1874 г. выдвинули гипотезу о пространственной конфигурации насыщенного углеродного атома — тетраэдрическом расположении заместителей. Понятие об асимметричном углеродном атоме и оптической изомерии (зеркальной изомерии) дало возможность объяснить существование изомерных оптически активных веществ с противоположным углом вращения (Введ. 6.12).

Если у насыщенного углеродного атома находятся четыре различных заместителя (асимметрический углеродный атом), то возможно двоякое расположение этих заместителей в пространстве, причем оба изомера различаются между собой как зеркальные изображения (зеркальные изомеры, энантиомеры).



энантиомеры

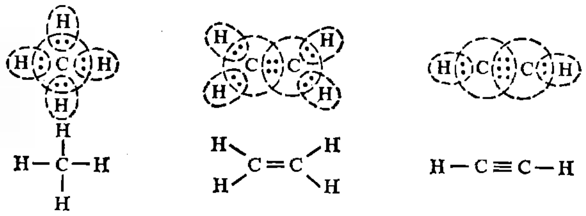
Несмотря на резкие нападки со стороны ряда ведущих химиков того времени, гипотеза была принята и легла в основу нового направления теоретической химии — стереохимии.

Однако на вопрос, почему атомы держатся вместе в молекуле и почему молекулы имеют определенное пространственное строение, никто не мог дать ответа. Успех в изучении природы химической связи был достигнут только после открытия строения атома и создания электронной теории химической связи.

2. КЛАССИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Для органических соединений была приспособлена разработанная Г. Льюисом и В. Косселем (1916) теория образования неорганических ионных соединений, т. е. *принцип дублета — октета*. И. Ленгмюр (1919) ввел понятие *ковалентная связь* (в противопоставление ионной связи). В ковалентной связи электроны принадлежат одно-

временно обоим атомам, но в то же время входят в дублет или октет электронов соответствующего атома:



метан этилен ацетилен

Формулы с точечным изображением электронов называют формулами Льюиса.

На основе теории дублета — октета появилась возможность классифицировать различные виды химической связи, в том числе ковалентной. Ковалентная связь может образовываться двояко. Первый случай — каждая частица дает по одному электрону:

$H\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow H:\ddot{Cl}:$; $H_3C\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow H_3C:CH_3$

Второй случай — одна частица дает электронную пару, а вторая предоставляет незаполненную орбиталь:

$H_3N: + H^+ \longrightarrow H_3\overset{+}{N}:H\ (\overset{+}{N}H_4)$; $H_3\overline{C}: + \overset{+}{C}H_3 \longrightarrow H_3C:CH_3$

Второй случай образования ковалентной связи называется координацией. Из этого определения возникло понятие *координационная*, или *донорно-акцепторная связь*. Отличие координационной связи от других типов связи очень хорошо видно на примере образования N-оксидов аминов:

$(CH_3)_3N: + \ddot{O}: \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}:\overset{-}{\ddot{O}}:$

Здесь возникает координационная связь между атомами азота и кислорода. Обе частицы нейтральны, и в результате образования ковалентной связи происходит перераспределение электронной плотности: атом кислорода приобретает отрицательный, а атом азота — положительный заряд:

$(CH_3)_3\overset{+}{N}-\overset{-}{\ddot{O}}:$

Иногда для обозначения координационной связи применяют стрелку, показывающую направление смещения электронной плотности: $(CH_3)_3N \rightarrow O$.

В органической химии связь, образовавшуюся в результате координации двух н е й т р а л ь н ы х частиц, называют *семиполярной*. Фактически эта связь является ковалентной, соединяющей атомы, на которых при возникновении связи образуются положительный и отрицательный заряды. При этом вторая ковалентная связь (двойная) образоваться не может, так как нет соответствующих незаполненных орбиталей. Наиболее известной группой с семиполярной связью в органической химии является нитрогруппа $-NO_2$.

Теория дублета — октета применима только в тех случаях, когда не рассматриваются атомы высших периодов (S, Si, P и др.). Для этих атомов известны стабильные соединения с участием как 10, так и 12 электронов.

На основе классической электронной теории были созданы представления об электронных смещениях в химических связях. Электронное смещение наблюдается почти во всех случаях, когда химическая связь образуется из двух различных элементов. Каждый элемент имеет свой ядерный заряд и свой атомный радиус, которые определяют способность притягивать электроны. Другими словами, каждый элемент имеет свое характерное ядерное силовое поле, в котором размещаются электроны. Чем больше способность атомного ядра притягивать электроны, тем больше и смещение электронов в химической связи в направлении этого атома. С целью характеристики этого сродства к электрону была создана шкала значений электроотрицательности. Электроотрицательность — мера способности атома или группы атомов притягивать электроны из других частей той же молекулы. Впервые такую шкалу разработал Л. Полинг. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее его сродство к электрону.

Ниже приведены значения электроотрицательности для некоторых атомов:

								H	2,1
B	1,9	C	2,5—2,6	N	3,0	O	3,5	F	3,9
Al	1,5	Si	1,8—1,9	P	2,1	S	2,5	Cl	3,0

Если химическая связь образуется из элементов с различной электроотрицательностью, то отрицательный заряд концентрируется на более электроотрицательном атоме — происходит поляризация, химическая связь становится полярной. Химическую связь называют полярной, если в ней имеется неравномерное распределение электронной плотности. Это явление изображается при помощи эффективных (долевых) зарядов:

$\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$; $\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Cl}$

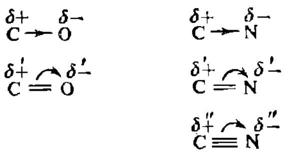
Эффективные заряды на атомах образуются в результате электронного смещения. Это можно изобразить с использованием электронных пар:

$O:O$ $\quad \overset{\delta-}{O}:\overset{\delta+}{H}$ $\quad C:C$ $\quad \overset{\delta+}{C}:\overset{\delta-}{Cl}$

При помощи эффективных зарядов указывают на асимметрию распределения электронной плотности в связи. Эта асимметрия распределяется по всей молекуле и характеризуется дипольным моментом.

Электронное смещение в химической связи можно указывать не только долевыми зарядами, но и стрелкой на связи: $\overset{\delta+}{C}\rightarrow\overset{\delta-}{Cl}$

Электронные смещения осуществляются также в двойных и тройных связях, только в этих случаях поляризация больше, так как электроны двойных и тройных связей более подвижны. Для обозначения смещения электронов в двойных и тройных связях применяют изогнутую стрелку:



$\delta < \delta' < \delta''$

Электронное смещение перераспределяется по всем связям и атомам молекулы. Если в молекулу введен электроноакцепторный (оттягивающий электроны) атом (группа атомов) X или электронодонорный (отдающий электроны) атом (группа атомов) Y, поляризация связей распространяется на всю молекулу:

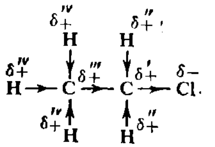
$\overset{\delta+}{R}\rightarrow X$ — электроноакцепторное влияние заместителя X (−эффект)

$\overset{\delta-}{R}\leftarrow Y$ — электронодонорное влияние заместителя Y (+эффект)

При рассмотрении электронных смещений необходимо четко различать эффекты в молекулах насыщенных и в молекулах с сопряженными двойными или тройными связями.

Электронные смещения в насыщенных системах. Заместитель вызывает поляризацию связей, которая распространяется на всю молекулу, постепенно затухая при удалении от заместителя. Это влияние заместителя обнаруживается экспериментально при измерении физических констант или при изучении реакционной способности.

Экспериментально наблюдаемый эффект передачи заряда по цепи атомов за счет электростатической индукции называется *индуктивным эффектом* и обозначается *I*. Например:



$(\delta'''' < \delta''' < \delta'' < \delta')$

−*I*-эффект атома хлора

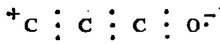
Электронные смещения в сопряженных системах. В молекулах с несколькими двойными или тройными связями (или с атомами с неподеленными парами электронов) в сопряженном положении, например:

X=Y—Z=Q X=Y—Z≡Q N̈—X=Y

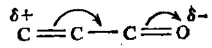
Очень сильное влияние на распределение электронной плотности оказывают электроноакцепторные или электронодонорные атомы и группировки. В сопряженных молекулах подвижность электронов особенно велика. Во-первых, в любом случае действует индуктивный эффект *I*. Во-вторых, проявляются своеобразные эффекты электронов двойных или тройных связей.

Первый пример — сопряженная система с электроноакцепторным атомом кислорода: C::C:C::O или C=C—C=O.

С точки зрения классической электронной теории своеобразность сопряженной системы заключается в том, что электроны двойных связей легко могут переходитть на соседнюю связь или атом. При этом происходит изменение распределения электронной плотности (электронного заряда) в сторону электроноакцепторного атома:



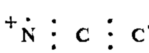
электроны перешли полностью на соседние связи и атом кислорода



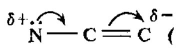
частичное смещение электронов

Второй пример — сопряженная система, содержащая атом с неподеленной парой электронов N̈:C::C или N̈—C=C.

Согласно классической электронной теории электрон неподеленной пары легко переходит на соседнюю связь. При этом происходит изменение распределения электронной плотности, смещение от атома с неподеленной парой на двойную связь:



электроны перешли полностью на соседние связи и атом углерода



частичное смещение электронов

Электронные смещения в сопряженных системах с участием электронов кратных связей или неподеленных электронных пар называют *мезомерным эффектом* (±*M*), *эффектом сопряжения* (±*C*), *резонансным эффектом* (±*R*).

Точнее, мезомерным эффектом называют экспериментально наблюдаемый эффект заместителя в сопряженных системах, связанный с взаимодействием электронов двойных или тройных связей или неподеленной пары заместителя с двойными или тройными связями остальной молекулы. Это взаимодействие вызывает перераспределение электронной плотности (заряда), которая может перемещаться к заместителю или от него.

Электроноакцепторная группа с двойной (*Z*=Q) или тройной (*Z*≡Q) связью в сопряженной системе показывает электроноакцепторное действие благодаря мезомерному эффекту —*M* и индуктивному эффекту —*I*:

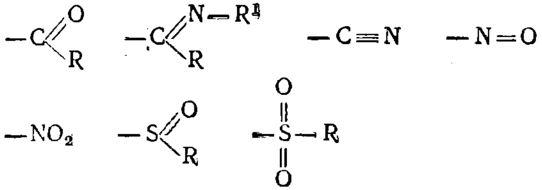


−*I*, −*M*



−*I*, −*M*

Электроноакцепторными группами с —M-эффектом, например, являются:



Атом с неподеленной парой электронов в сопряженной системе, с одной стороны, действует как донор электронов благодаря своему мезомерному эффекту $+M$, а с другой стороны, проявляет $-I$-эффект:



$-I$-Эффект оказывает действие, направленное противоположно действию $+M$-эффекта. Электронодонорными группами $\ddot{D}$— являются $R_2\ddot{N}$—, $R_2\ddot{P}$—, $R\ddot{O}$—, $R\ddot{S}$— и др.

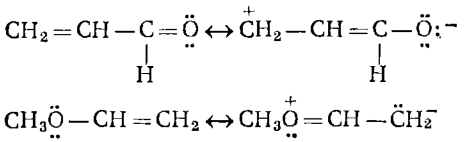
Особое место занимают группы CH_3— и RCH_2—, которые согласно экспериментальным данным оказывают $+M$- и в то же время $+I$-эффекты (см. гл. II.3).



Этот эффект называется *эффектом сверхсопряжения (гиперконъюгации)*.

Прямые и изогнутые стрелки в формулах условно обозначают не только смещение электронной плотности, но и разные механизмы электронного влияния — индуктивный и мезомерный эффект.

Представления об электронных смещениях (электронных эффектах) в сопряженных системах и их классификацию разработал К. Ингольд (1926—1933). Для объяснения мезомерного эффекта К. Ингольд разработал представление о *мезомерии*, согласно которому распределение электронной плотности в реальной сопряженной молекуле является промежуточным между двумя структурами, изображаемыми обычными структурными формулами. Полярные сопряженные системы могут быть изображены при помощи нескольких граничных структур со строго фиксированным положением электронов (↔ — знак мезомерии):

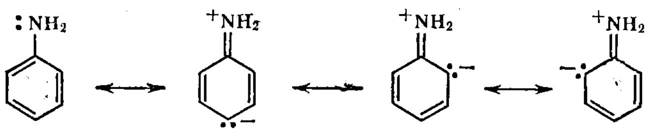


Первые предположения о своеобразном распределении электронов в сопряженных системах (о мезоформе) принадлежат русскому химику В. А. Измаильскому (1915).

Представления Ингольда о мезомерии вошли как составная часть в *теорию резонанса*, разработанную в 1928—1938 гг. Л. Полингом. Согласно Полингу, молекулу можно описать как быстро флуктуирующую между двумя электронными формулами (резонирующими структурами) и приобретающую стабильность бóльшую, чем любая из этих формул, благодаря резонансной энергии этой флуктуации. В настоящее время теория резонанса (концепция мезомерии — резонанса) трактуется как способ качественного описания распределения электронной плотности в молекулах органических соединений с сопряженными связями. Это распределение электронной плотности по связям и атомам изображают при помощи нескольких классических структурных формул (канонических структур, или резонансных граничных структур). Реальная молекула рассматривается как «резонансный гибрид», в котором распределение электронной плотности является промежуточным между распределением электронной плотности в резонансных граничных структурах. Например, бензол может быть изображен пятью резонансными структурами:



Основные резонансные структуры анилина следующие:



Можно сказать, что концепция мезомерии — резонанса является способом моделирования реального электронного строения молекул с помощью граничных структур. Резонансные структуры — это в большинстве случаев привычные валентные схемы. Резонансные формулы обладают хорошей наглядностью и позволяют более четко подчеркивать те или иные особенности электронной структуры.

Начиная с 1934 г. для характеристики сопряженных молекул используются уже квантово-химические расчеты (см. гл. II. 4.9, гл. III. Б.2, гл. VI. А.3).

Дальнейшее развитие представлений о взаимодействии связей и перераспределении электронной плотности в сопряженных молекулах нашло свое воплощение в квантовой органической химии.

3. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КВАНТОВОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Классическую теорию дополнила квантовая химия, которая основывалась на новых открытиях физики о двойственной (корпускулярной и волновой) природе электрона. Была создана механика

микромира — *волновая механика*. Э. Шредингер (1926) вывел уравнение, связывающее волновую природу движущейся материальной частицы с ее пространственными координатами и энергией:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi=0.$$

В уравнении Шредингера ψ является волновой функцией электрона. Ее физический смысл: $\psi(x, y, z)$ является функцией от пространственных координат, ее квадрат ψ^2 характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке пространства; E — полная энергия электрона; U — потенциальная энергия.

Решение уравнения дает значение энергии электрона E (собственные значения) и выражения для волновой функции ψ (собственные функции). При решении уравнения для электрона в атоме водорода получается целый ряд возможных значений E, характерных для электрона. Каждому значению E отвечают свои выражения для ψ и ψ^2, а следовательно, и область пространства, где вероятность нахождения электрона наибольшая. Так мы получаем представление о различных состояниях электрона (различных электронных орбиталях) в атоме (атомарных орбиталях АО). Ими являются известные нам из неорганической химии состояния *s*, *p*, *d* (*s*-, *p*-, *d*-орбитали и электроны). Эти состояния резко отличаются друг от друга своими энергиями и конфигурацией той части пространства, где вероятность нахождения электрона наибольшая.

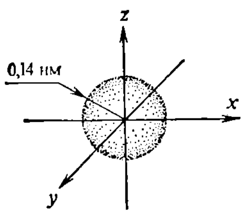


Рис. 5. *s*-Орбиталь

Для *s*-состояния (*s*-орбитали) характерна симметрия шара (рис. 5). В отличие от радиуса атома водорода 0,058 нм, рассчитанного Бором, здесь граница поверхности шара находится на расстоянии 0,14 нм от атомного ядра (поверхность шара ограничивает ту часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона составляет 90%).

Для *p*-состояния (*p*-орбитали) характерна цилиндрическая симметрия. Имеются три *p*-состояния — p_x, p_y, p_z (рис. 6).

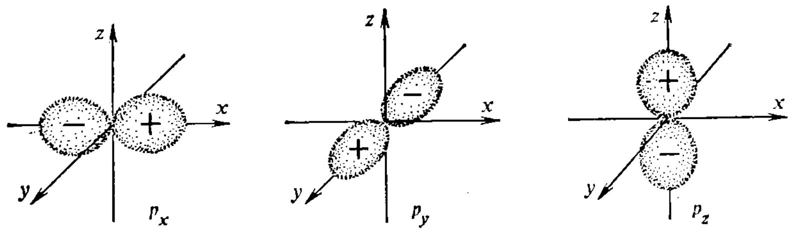


Рис. 6. *р*-Обитали

р-Орбиталь имеет две части, которые разделяет узловая плоскость (вероятность нахождения электронов в узловой плоскости равна нулю). Волновая функция в узловой плоскости меняет знак,

поэтому различают + и — части. В схемах *р*-орбитали часто изображаются знаком  .

Имеется 5 *d*-состояний, характеризующихся своеобразными очертаниями пространства орбиталей.

Зная состояния электронов в атоме и их энергии, можно изобразить схемы распределения электронов (рис. 7).

Как в результате развития квантовой химии изменились представления об образовании химической связи? Классическая теория

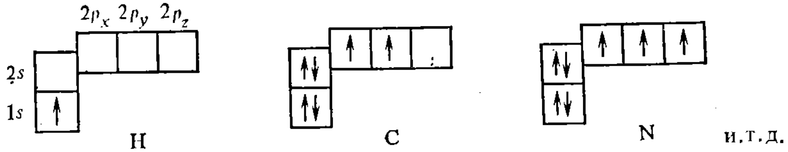


Рис. 7. Схема распределения электронов в атомах

объяснила образование химической связи взаимодействием электронов атомов, в результате чего снижается энергия системы и частицы удерживаются вместе. Используя уравнение Шредингера, можно доказать это снижение энергии системы при взаимодействии электронов.

Чтобы охарактеризовать химическую связь при помощи уравнения Шредингера, необходимы некоторые исходные постулаты. Во-первых, нахождение электрона в химической связи (в простейшем случае между двумя атомами) или, в общем случае, в молекуле характеризуется молекулярной волновой функцией электрона — молекулярной орбиталью (МО). Эти молекулярные орбитали подобны атомным орбиталям электрона, только относятся к нескольким атомам одновременно. Если АО характеризует нахождение электрона в силовом поле ядра атома, то МО характеризует нахождение электрона в силовом поле двух или более ядер.

Во-вторых, МО выражается функцией от АО (базисных функций). Для расчета МО используют несколько приближений. Так, например, используют принцип линейной комбинации АО (ЛКАО). Для двухатомной молекулы

$$\Psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2,$$

где ψ_1 и ψ_2 есть АО, а c_1 и c_2 — коэффициенты (собственные векторы), характеризующие долю каждой АО в МО. Вначале c_1 и c_2 неизвестны. Выражение для ψ подставляют в уравнение Шредингера и решают его, используя принцип минимизации энергии. Для двухатомной молекулы получаются две МО с различными энергиями — меньшей и большей по сравнению с исходным состоянием.

На рис. 8 изображены низкорасположенный уровень энергии — связывающая орбиталь, уровень энергии исходного состояния (АО) и высокорасположенный уровень энергии — разрыхляющая орби-

таль. Электроны в химической связи размещаются на связывающей МО. Как АО, так и МО характеризуются энергией орбитали, которая является наименьшей для связывающей МО (значения энергии имеют знак «минус», а абсолютная величина энергии связывающей МО больше энергии АО). Энергия орбиталей характеризуется энергией ионизации (потенциалом ионизации), соответствующей той энергии, которую необходимо приложить к молекуле, чтобы удалить электрон от химической связи в бесконечность. Энергия ионизации равна энергии орбитали, взятой с обратным знаком. Отрывать электрон от связывающей МО химической связи труднее, чем от АО соответствующего атома.

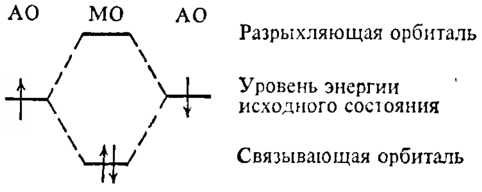


Рис. 8. Сравнительные энергии орбиталей

Из решения уравнения Шредингера следуют также сведения о конфигурации той части пространства, которая соответствует МО и в которой вероятность нахождения электрона равна 90%. В зависимости от типа комбинирующихся АО получаются различные

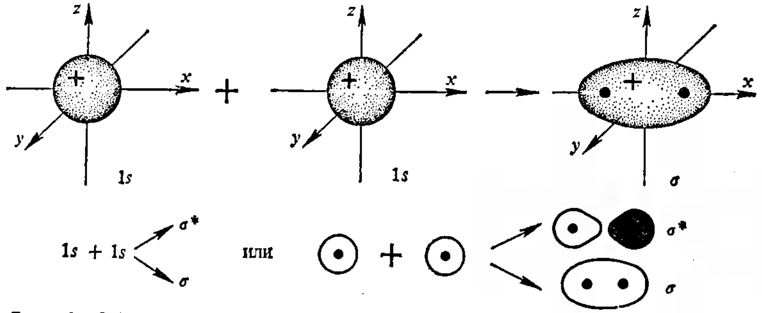


Рис. 9. Образование σ-связи (σ* — разрыхляющая σ-орбиталь)

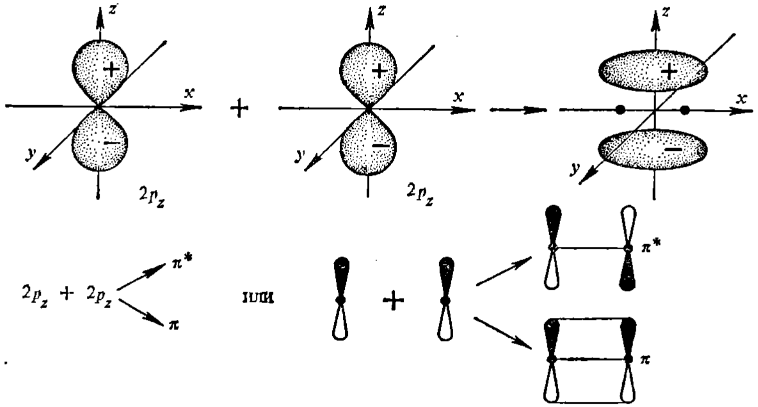


Рис. 10. Образование π-связи (π* — разрыхляющая π-орбиталь)

МО. Одна из возможных МО обладает цилиндрической симметрией и называется σ-орбиталью или σ-связью. Она образуется при комбинации по оси x двух s-орбиталей, s- и p_x- или p_x- и p_x-орбиталей. На рис. 9 изображена комбинация s-орбиталей (изображена только связывающая орбиталь). Разрыхляющая σ-орбиталь обозначается σ*.

Второй возможной МО является орбиталь с плоскостной симметрией. Такие МО могут образоваться при комбинации по оси x орбиталей p_y и p_y или p_z и p_z (рис. 10). МО этого типа называются π-орбиталями или π-связями. Для них характерна узловая плоскость, волновая функция меняет знак при переходе из одной части в другую.

В разрыхляющих орбиталях имеется узловая плоскость между атомами, поэтому нахождение электронов в этих орбиталях не вызывает силы связывания.

В органических соединениях σ-связи встречаются наиболее часто. Между атомами первой образуется σ-связь. В структурных формулах она обозначается одной черточкой, например С—С. Если создаются условия для образования второй связи между атомами, то ею может быть только π-связь. Обе связи в формулах обозначаются черточками, например С=С. Третья связь тоже может быть только π-связью. Все три связи в структурных формулах обозначают черточками, например С≡С.

Рассмотренные выше теоретические рассуждения весьма трудно применять к углеродному атому. Несмотря на то что он имеет н е э к в и в а л е н т н ы е о р б и т а л и (две p-орбитали и одну s-орбиталь с двумя электронами), в большинстве насыщенных соединений углеродный атом образует четыре о д и н а к о в ы е с в я з и.

Это противоречие разрешают при помощи *гипотезы о гибридизации*. Принимается, что из нескольких АО с различной энергией и



Рис. 11. Распределение электронов в атоме углерода в основном и возбужденном состояниях

различной симметрией образуется такое же число гибридных орбиталей с одинаковой энергией и одинаковой симметрией. Гибридизация допускается только при образовании химических связей, и гибридизуются обычно частично заполненные (имеющие по одному электрону) АО. Поэтому гибридизации АО углеродного атома предшествует возбуждение (рис. 11).

Так, при взаимодействии одной s- и трех p-орбиталей образуется четыре sp^3-гибридные орбитали — происходит sp^3-гибридизация (рис. 12). Оси симметрии гибридных орбиталей образуют между собой углы, равные 109°28′ (тетраэдрический угол).

Возможны два других типа гибридизации, в которых не участвуют одна или две *p*-орбитали. Во-первых, возможна sp^2-гибридизация, в результате которой образуется три sp^2-гибридные орбитали и остается одна негибридизованная *p*-орбиталь. Оси симмётрии sp^2-гибридных орбиталей находятся в одной плоскости и образуют между собой угол 120° (тригональный угол), а ось *p*-орбитали направлена перпендикулярно плоскости трех осей sp^2-гибридных орбиталей (рис. 13).

Во-вторых, возможна *sp*-гибридизация, в результате которой образуются две *sp*-гибридные орбитали и остаются две взаимно перпендикулярные негибридизованные *p*-орбитали. Оси симметрии

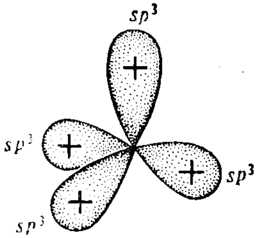


Рис. 12. sp^3-Гибридизация орбиталей

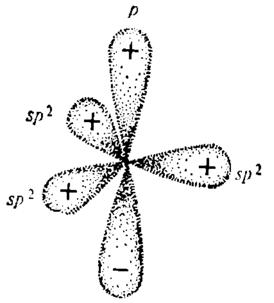


Рис. 13. sp^2-Гибридизация орбиталей

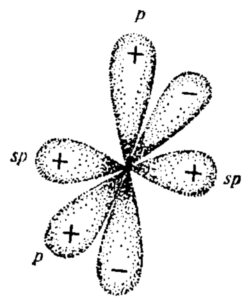


Рис. 14. *sp*-Гибридизация орбиталей

sp-гибридных орбиталей находятся на одной прямой (дигональный угол 180°) (рис. 14).

В приведенных выше рисунках показаны только положительные части гибридных орбиталей. Каждая из них имеет также и небольшую отрицательную часть, например: 

Представления об sp^2 - и *sp*- гибридизации используют для объяснения и изображения образования двойных и тройных связей (рис. 15).

Гипотезу о гибридизации можно применить и для других атомов — N, O, Si, S, P и т. д.

Необходимо отметить, что представления о гибридизации АО при образовании химических связей являются только приемом наглядного построения молекулярных орбиталей σ- и π-типа. Имеются и другие, но более сложные квантово-химические приемы, при помощи которых МО строят из негибридизованных АО и получают аналогичные результаты.

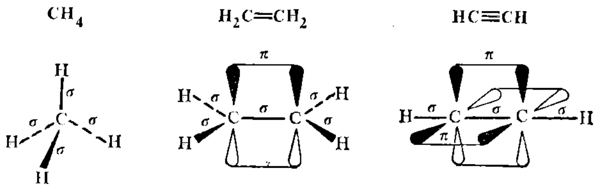


Рис. 15. Образование σ- и π-связей

Таким образом, в органических соединениях выделяют два типа связей — σ- и π-связи, и говорят об σ-электронном остове, на котором образуются π-связи и π-электронные сопряженные системы. Это является некоторым приближением, но очень полезным для органической химии.

Квантовая органическая химия показала, что в молекулах органических соединений электроны находятся на строго определенных уровнях энергии — молекулярных орбиталях.

Если заполнены все связывающие МО, то говорят, что молекула находится в основном состоянии S_0. При поглощении энергии может происходить переход электрона на энергетически близлежащую свободную (разрыхляющую) орбиталь. Так молекула переходит в возбужденное состояние S_1.

Например, молекула метана имеет четыре σ-связи С—Н, четыре одинаковые связывающие орбитали (при более точном рассмотрении надо учитывать взаимодействие этих орбиталей и образование двух энергетических уровней). Имеется также четыре разрыхляющие орбитали (σ*). Может произойти электронный переход σ→σ* (рис. 16).

В молекуле этилена имеется пять σ-связей и одна π-связь, а значит, два типа орбиталей — σ и π (рис. 17). От π-орбиталей легче отрывать электрон (меньшая энергия ионизации). π-Электронные системы легче возбуждаются (переходы π→π*).

От каждой органической молекулы может быть оторван электрон. Электрон обычно уходит от высшей занятой МО (например, от π-орбитали этилена). В результате образуется катион-радикал (частица с неспаренным электроном и положительным зарядом). Присоединение электрона приводит к анион-радикалу (рис. 18). Электрон

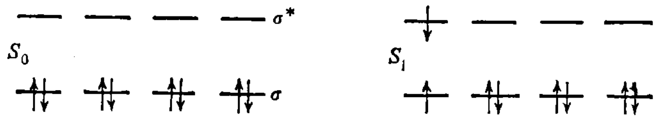


Рис. 16. Возбуждение молекулы метана (электронный переход σ→σ*)

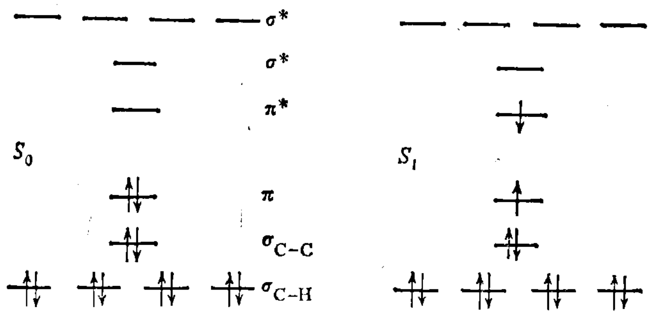
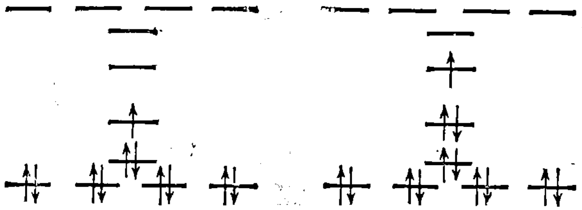


Рис. 17. Возбуждение молекулы этилена (π→π*-переход)

помещается на низшей свободной молекулярной орбитали (например, на π^*-орбитали этилена):

$$A\cdot^{+} \xleftarrow{-e^-} A: \xrightarrow{+e^-} :A\cdot^{-}$$

Отрыв электрона характеризуют энергией ионизации (ЭИ), которая выражается в единицах энергии (кДж/моль, эВ, ккал/моль). Присоединение электрона характеризуется сродством к электрону. Другими словами, энергия ионизации характеризует электронодонорные свойства частицы, а сродство к электрону — электроноакцепторные свойства.



$[CH_2\dot{-}CH_2]^+$ $[CH_2{=}CH_2]^{\dot{-}}$

Рис. 18. Распределение электронов по орбиталям катион-радикала и анион-радикала этилена

Первых больших успехов квантовая органическая химия достигла при объяснении свойств сопряженных систем, особенно бензола и других ароматических соединений (гл. VI.A.3).

Точное применение квантовой химии для сложных молекул требует огромных математических вычислений. Поэтому долгое время применялись весьма грубые приближения, например рассматривалась только π-электронная система. В последнее время благодаря интенсивному развитию вычислительной техники стали доступными расчеты как π-, так и σ-электронных систем. Это помогает лучше понять строение молекул, их физические и химические свойства и предсказать возможность осуществления химических реакций, получения новых необычных соединений.

6. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для изучения органических соединений и их реакций используют множество физических методов. Это помогает решать такие фундаментальные задачи, как установление структуры и пространственного строения органических молекул, характеристика молекулярных орбиталей, изучение взаимодействия атомов и молекул, исследование скоростей и механизмов реакций.

Ниже кратко рассмотрены важнейшие физические методы, т. е. сущность метода и возможности применения.

1. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрический метод исследования известен давно. Связывать значение коэффициента преломления света со структурой органического вещества можно при помощи молекулярной рефракции (R). Согласно Лоренцу

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{\rho},$$

где n — коэффициент преломления света для D-линии натрия (589 нм); M — молекулярная масса вещества; ρ — плотность.

Оказалось, что молекулярная рефракция имеет аддитивные свойства, т. е. молекулярная рефракция молекулы может быть получена суммированием рефракций составных частей молекулы. Такими составными частями являются химические связи и совокупности связей и атомов. Эти рефракции вычислены на основе исследований многих органических соединений и могут быть найдены в справочниках. Например:

$$R_{CH_4} = 4R_{C-H};\quad R_{CH_3NO_2} = 3R_{C-H} + R_{C-N} + R_{NO_2}$$

Явление преломления света связано с поляризуемостью электронной системы молекул. Под влиянием электромагнитного поля света происходит поляризация молекул, в основном их электронных систем. Чем подвижнее электронная система молекулы, тем больше коэффициент преломления света и молекулярная рефракция.

Исследования молекулярной рефракции могут быть использованы для установления структуры соединения. Так, для изучаемого соединения экспериментально определяют молекулярную рефракцию и сравнивают с рефракцией, полученной суммированием рефракций связей по предполагаемой структурной формуле. Если результаты совпадают, то можно считать структуру доказанной, если нет, то надо искать другую структуру. В некоторых случаях наблюдают сильное увеличение молекулярной рефракции по сравнению с ожидаемой (экзальтация рефракции). Это характерно для сопряженных систем.

Значения молекулярной рефракции химических связей, атомов, молекул и ионов могут быть использованы для качественной оценки их поляризуемости. *Поляризуемостью* молекулы (иона, связи) называют способность ее к поляризации, т. е. к изменению положения ядер и состояния электронного облака под влиянием внешнего электрического поля. В основном происходит электронная поляризация.

Значения R и сравнение поляризуемости различных связей приведены при рассмотрении отдельных классов соединений.

2. КАЛОРИМЕТРИЯ

Калориметрия является методом исследования тепловых эффектов химических реакций и процессов фазовых переходов (например, плавления, кристаллизации, возгонки, конденсации). Процесс

(реакцию) проводят в специальных приборах — *калориметрах* и количественно оценивают выделенное или поглощенное тепло. Реакции, протекающие с выделением теплоты, называют *экзотермическими*, реакции, протекающие с поглощением теплоты,— *эндотермическими*.

Часто тепловой эффект реакции обозначают просто как теплоту реакции (теплоту сгорания, теплоту возгонки и т.д.). Правильнее употреблять понятие *энтальпия реакции*. Для любого химического вещества при стандартных условиях характерно определенное значение некоторой величины, называемой *энтальпией* (H), а тепловой эффект реакций выражают разницей энтальпий (ΔH) реагентов и продуктов реакции и называют энтальпией реакции.

Теплота реакции и энтальпия имеют противоположные знаки. Например, для экзотермической реакции теплота реакции положительна, а энтальпия реакции отрицательна:

$$C\,(графит)+O_2\,(г)\longrightarrow CO_2\,(г)+393{,}5\ кДж/моль$$

Так, для сгорания графита получается положительная теплота реакции, а $\Delta H^\circ=-393{,}5$ кДж/моль (ΔH° вычисляется для стандартных условий — 25 °С и 1 атм или 101,3 кПа).

Тепловой эффект выражают в килоджоулях на моль (или в килокалориях на моль) * .

Калориметрическим путем определяют молярные теплоты сгорания веществ. В свою очередь теплоты сгорания (W) используют для вычисления *теплоты образования* вещества E или стандартной энтальпии образования ΔH°. Теплота образования вещества может быть вычислена, исходя из элементов в атомарном состоянии или из элементов в «стандартном» состоянии (углерод в виде графита, газообразный водород H_2 и т. д.), при этом полученные числовые значения, естественно, отличаются. При рассмотрении табличных данных на это надо особенно обращать внимание. Обычно теплоты образования веществ для процесса вычисляются из атомов элементов, а ΔH° — из элементов в «стандартном» состоянии. Например, теплота образования углеводородов из атомов:

$$E_{C_nH_m}=\left[nQ_{CO_2}+\frac{m}{2}Q_{H_2O}-nS-\frac{m}{2}D_{H_2}\right]-W,$$

где W — теплота сгорания; Q_{CO_2} — теплота образования CO_2 (393,5 кДж/моль); Q_{H_2O} — теплота образования воды (285,8 кДж/моль); S — теплота атомизации (возгонки) углерода (графита) (—715 кДж/моль); D_{H_2} — теплота атомизации (диссоциации) молекулы водорода (—436 кДж/моль).

Чем меньше теплота сгорания, тем больше теплота образования для соединений одинакового состава.

Теплота образования молекулы из атомов называется также *энергией образования молекулы*. Эту величину используют для сравнения стабильности различных соединений и для вычисления

* 1 ккал=4,187 кДж.

Таблица 1. **Энергия некоторых химических связей (±3 кДж/моль)**

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
C—C	344	C—N	292	C=C	615
N—N	159	C—O	350	N=N	418
O—O	143	C—F	443	C=N	615
C—H	415	C—Cl	328	C=O	725
N—H	391	C—Br	279	C≡C	812
O—H	463	C—I	240	C≡N	890

термохимической энергии химических связей (энергии связей), принимая, что энергия связей имеет аддитивные свойства.

Можно найти такой набор значений энергии связей, сумма которых по всем связям молекулы равна теплоте образования вещества в газообразном состоянии из атомов соответствующих элементов.

Энергии связей являются в некоторой степени усредненными величинами, и в литературе встречаются несколько отличающиеся значения для одних и тех же связей *.

В качестве иллюстрации приводим значения энергии некоторых связей (табл. 1).

Энергия связей С—С, С—Н и других может иметь несколько различающиеся значения в зависимости от состояния гибридизации и окружения атомов.

Энергии связей могут быть использованы для оценки теплоты образования молекулы путем суммирования:

$$E_{C_2H_6}=E_{C-C}+6E_{C-H}.$$

Этот метод является весьма приближенным.

В отдельных случаях удается измерить *энергию диссоциации* отдельных связей (методы спектроскопии, фотоионизации, электронного удара). Эта энергия характеризует процесс разрыва связи

Таблица 2. **Энергия диссоциации некоторых химических связей**

Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль	Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль
F—F	158	H_3C-CH_3	368
Cl—Cl	243	$(CH_3)_3C-CH_3$	335
Br—Br	193	$C_6H_5CH_2-CH_3$	293
I—I	151		

* В учебнике использованы данные из кн.: **Полинг Л., Полинг П.** Химия. М., Мир, 1978.

с образованием свободных радикалов:

$$A-B \longrightarrow A\cdot + B\cdot - E_{AB}.$$

Для двухатомных молекул энергия диссоциации равна термохимической энергии связи, но для многоатомных молекул это не так. Например, энергия диссоциации связи С—С в большой степени зависит от строения углеводорода (табл. 2).

Термодинамическую энергию связей и энергию диссоциации используют для сравнения и характеристики стабильности и реакционной способности органических соединений.

3. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ

Электрические дипольные моменты μ характеризуют асимметрию распределения электронной плотности в исследуемой молекуле или химической связи, т. е. характеризуют полярность молекул или связей:

$$\vec{\mu} = q\vec{l},$$

где l — радиус-вектор, соединяющий центры тяжести зарядов, м; q — заряд в центрах тяжести; $q=\delta e$ (здесь e — элементарный заряд электрона, равный $1{,}6\cdot 10^{-19}$ Кл; δ может меняться от 0 до 1). В единицах СИ дипольный момент измеряется в кулон-метрах. В литературе можно встретить дипольные моменты, выраженные в единицах СГС — дебаях (D); здесь заряд электрона равен $4{,}8\cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., а l измеряется в ангстремах ($1\,\text{Å}=10^{-8}$ см). В единицах СГС 10^{-18} единиц дипольного момента называется *дебаем*: $1D=3{,}34\cdot 10^{-30}$ Кл·м.

В общем случае электрический дипольный момент (или просто дипольный момент) является векторной величиной и направлен от центра тяжести положительного заряда к центру тяжести отрицательного заряда.

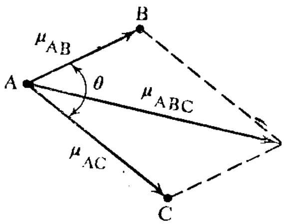


Рис. 19. Суммирование дипольных моментов связей:

$$\mu_{ABC} = (\mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + \mu_{AB}\mu_{AC}\cos\theta)^{1/2}$$

Чтобы определить дипольный момент, измеряют диэлектрическую константу (на специальном приборе — диэлкометре) и константу преломления света для раствора вещества в неполярном растворителе (бензол, диоксан).

Экспериментально определяют суммарный дипольный момент молекулы. Дипольный момент связи можно определить непосредственно только для двухатомных молекул. Дипольный момент молекулы состоит из векторной суммы дипольных моментов отдельных связей. Поэтому дипольные моменты связей можно рассчитать на основе большого числа значений дипольных моментов молекул (подобно рефракции связей или термохимической энергии).

На рис. 19 показано определение дипольного момента для трехатомной молекулы векторным суммированием дипольных моментов связей.

Значения дипольных моментов связей можно использовать для оценки эффективных зарядов δ на атомах в полярной связи. Например, для связи $\overset{\delta+}{A}-\overset{\delta-}{B}$

$$\mu_{AB} = \delta e l_{AB}, \text{ отсюда } \delta = \frac{\mu_{AB}}{e l_{AB}}.$$

Полярность связей определяет реакционную способность и направление реакции органических соединений в реакциях с ионным механизмом (см. Введ. 7.2).

Полученные экспериментально значения дипольных моментов молекул используются для проверки правильности принятых структур. Для этого в справочнике находят дипольные моменты связей согласно выбранной структурной формуле и рассчитывают их векторную сумму. Если расчетная величина совпадает с экспериментальной, то правильность избранной структуры становится весьма вероятной.

4. РЕНТГЕНОГРАФИЯ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

Рентгенографический метод — рентгеноструктурный анализ — основан на дифракции рентгеновских лучей в кристалле вещества. Рентгеновские лучи (электромагнитное излучение с длиной волны 0,1—10 нм) при прохождении через кристалл взаимодействуют с электронными оболочками атомов. В результате этого взаимодействия происходит дифракция рентгеновских лучей и на фотопленке получается дифракционная картина — пятна или окружности. Из дифракционной картины при помощи сложных расчетов получают сведения о размещении молекул в элементарной ячейке кристалла и о расстояниях между атомами и углах между химическими связями. Чем меньше число электронов в атоме, тем слабее рефлексы рентгеновских лучей. Поэтому определить местонахождение атомов водорода весьма трудно.

Рентгеноструктурный анализ — очень трудоемкий процесс. Для определения структуры средней сложности требовалось много месяцев сложной расчетной работы. В наши дни благодаря созданию специальных рентгенодифрактометров, работающих автоматически согласно программе ЭВМ, определение полной структуры требует меньше времени.

Электронографический метод подобен рентгенографическому и основан на взаимодействии потока электронов с веществом. Поток электронов при прохождении через вещество напоминает электромагнитное излучение с очень небольшой длиной волны и дает дифракционную картину. Эти дифракционные картины (электронограммы) можно получить для веществ в газообразном состоянии или для очень тонких пленок. Дифракция электронов обусловлена взаимодействием электронов с атомными ядрами.

Существует также *нейтронографический метод* структурного анализа, основанный на дифракции потока нейтронов в молекулах вещества.

Эти методы структурного анализа дают возможность определить полную структуру молекулы — межатомные расстояния, углы между связями, т. е. точное пространственное расположение всех атомов молекулы в кристаллической решетке или в газообразном состоянии. Методом рентгеноструктурного анализа определена структура таких сложных природных веществ, как сахароза, пенициллин, стрихнин, витамин B_{12}, некоторые белки (например, миоглобин) и нуклеиновые кислоты.

В результате структурных исследований в органической химии были получены экспериментальные доказательства устойчивости длин связей и углов между связями в соединениях близкого типа. Расстояние между атомными ядрами в химической связи называется длиной связи l_{AB}. Длина связи используется для получения характерной постоянной атома — его ковалентного радиуса r_X. Если связь образована двумя одинаковыми атомами, то ковалентный радиус равен половине длины связи. В общем случае длина любой ковалентной связи равна сумме ковалентных радиусов соответствующих атомов. Длина сильнополярных связей меньше, чем сумма ковалентных радиусов:

$$l_{AB} = r_A + r_B - 0{,}09(\varkappa_A - \varkappa_B),$$

где $\varkappa_A$ и $\varkappa_B$ — электроотрицательности атомов (Введ. 5).

Ковалентные радиусы атомов являются функцией состояния гибридизации атома и типа орбитали. Обычно с усилением *s*-характера гибридной орбитали ковалентный радиус уменьшается. Значительные особенности длин связей выявляются в сопряженных системах, в которых они могут сильно различаться в зависимости от типа сопряженной системы («выравненные» и «нецелочисленные» связи, например, в бутадиене, бензоле и др.).

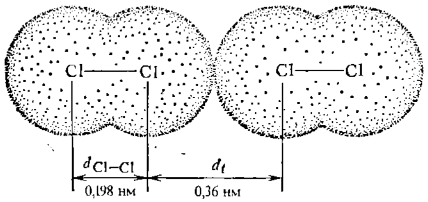


Рис. 20. Радиус эффективного действия молекулы хлора

Из рентгенографических, электронографических и ряда других физических исследований можно получить некоторые другие характерные величины. Так, например, можно установить наименьшее расстояние, на которое при данной температуре могут сблизиться непосредственно не связанные атомы или группировки, или две молекулы (рис. 20).

Это расстояние обозначается l_t (d_t); половина этого расстояния называется *радиусом эффективного действия атома* (радиусом Ван-дер-Ваальса). Эффективные радиусы всегда больше, чем ковалентные, и они уменьшаются при повышении температуры.

В табл. 3 приведены некоторые значения атомных радиусов и углов. Следует отметить, что ковалентный радиус атомов при sp^2-

Таблица 3. **Ковалентные и эффективные радиусы атомов и углы между связями**

Атом		r, нм	$r_{эф}$	Валентный угол
	sp^3, тетрагональный	0,077	—	109°28′ (109—113°)
	sp^2, тригональный		0,18 (π-связь)	120° (116—122°)
	$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	0,067 (в бензоле 0,0695)		
	$C_{sp^2}-C_{sp^3}$	0,076		
	sp, дигональный		0,18	180°
	$C_{sp}-C_{sp}$	0,060		
	$C_{sp}-C_{sp^3}$	0,07		
H		0,03—0,036	0,1	—
N, тетрагональный		0,07	—	106—109°
N (неподеленная пара электронов)		—	0,15	—
N, тригональный		0,062	0,16	120°
N, дигональный		0,055	0,15	—
O (R_2O)		0,066	0,14	105°
O (X=O)		0,051	0,16	—
S (R_2S)		0,104	0,17	95—100°
S (X=S)		0,094	0,185	—
F		0,06	0,135	—
Cl		0,099	0,180	—
Br		0,114	0,195	—
I		0,136	0,205	—

и *sp*-гибридизации меняется в зависимости от типа связи, например в двойной связи C=C ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$) ковалентный радиус атома углерода C_{sp^2} меньше, чем в связи =C—C ($C_{sp^2}-C_{sp^3}$). Ковалентный радиус атома водорода зависит от типа соединения. Углы между одинаковыми связями в различных соединениях меняются в пределах 3—6°.

Значения ковалентных и эффективных радиусов и углов между связями используют для конструирования моделей атомов и молекул, схем молекул. Наиболее известными являются атомные модели Стюарта — Бриглеба. Принцип их конструкции очень прост.

Атом изображают в виде сферического или частично сферического тела, радиус которого пропорционален $r_{эф}$. Тело усекают плоскостями соответственно числу связей и валентному углу. Плоскости лежат на расстоянии от центра, пропорциональном ковалентному радиусу (рис. 21, 22). При соединении этих атомных моделей получаем модель молекулы (рис. 23, 24, 25). Модели молекул дают хорошее представление о пространственном строении молекулы.

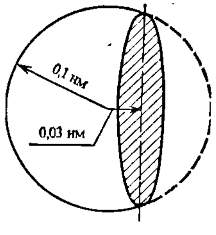


Рис. 21. Модель атома водорода

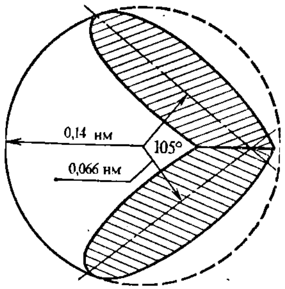


Рис. 22. Модель атома кислорода

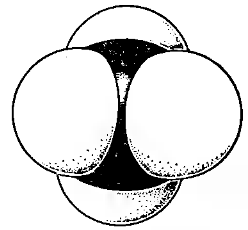


Рис. 23. Модель молекулы метана

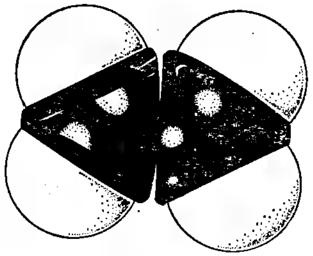


Рис. 24. Модель молекулы этилена

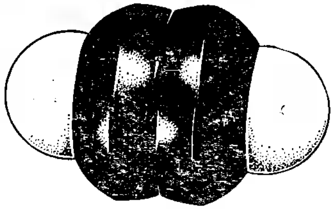


Рис. 25. Модель молекулы ацетилена

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрохимические методы основаны на зависимости силы тока от приложенного напряжения при прохождении тока через раствор в электролизерах специальной конструкции. В результате получают кривые зависимости силы тока — напряжение (потенциал). Эти вольтамперные кривые характеризуют процессы, проходящие на электродах. На катоде происходит электрохимическое восстановление (присоединение электрона), а на аноде — электрохимическое окисление (отрыв электрона). В зависимости от типа изучаемого процесса (анодного или катодного) применяются приборы, отличающиеся между собой соотношением площадей электродов, материалом электродов и др.

Полярография. В основе полярографического метода лежат катодные процессы (присоединение электрона к веществу на ртутном капающем электроде). Полярографический метод создал чешский химик Я. Гейровский (1922), за что был удостоен Нобелевской премии (1959). Принципиальная схема полярографа очень проста (рис. 26). Он состоит из капающего ртутного микроэлектрода с непрерывно обновляющейся поверхностью и электрода сравнения (ртутный или другой нормальный электрод). Площадь катода значительно меньше площади анода, поэтому решающими в этом случае являются процессы поляризации катода. Органиче-

ское вещество диффундирует к катоду и принимает электрон, происходит деполяризация катода (органическое вещество, которое способно восстанавливаться, называется деполяризатором или полярографически активным веществом). Деполяризация катода начинается при определенном потенциале $E_{выд}$ (потенциал выделения или восстановления, характерный для данного

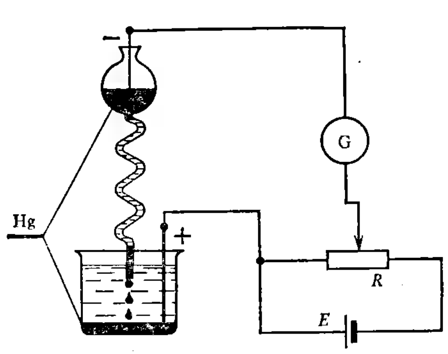


Рис. 26. Принципиальная схема полярографа

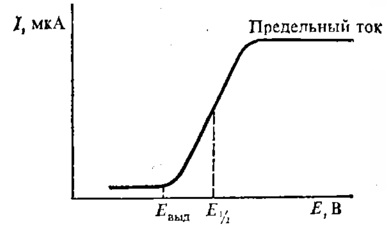


Рис. 27. Полярограмма

деполяризатора). В результате начинается электролиз и сила тока круто возрастает. При постепенном увеличении напряжения устанавливается некоторое стационарное значение силы тока (предельный ток), которое уже не зависит от повышения напряжения. В результате на графике I/E появляется *полярографическая волна* (рис. 27). Каждая полярографическая волна характеризуется *потенциалом полуволны* $E_{1/2}$, который зависит от концентрации водородных ионов в растворе (pH) и температуры, но не зависит от концентрации деполяризатора. Потенциал полуволны при определенном значении pH является константой вещества.

Потенциалы полуволны характеризуют сродство частицы к электрону (СЭ), поэтому они могут быть использованы для сравнения электроноакцепторных свойств соединений. Сродство к электрону связано с потенциалом полуволны восстановления эмпирическим выражением:

$$СЭ = aE_{1/2}^{вос} + b.$$

Следовательно, полярографию можно использовать для характеристики процесса:

$$A^{+} + e^{-} \longrightarrow A\cdot$$

$$A + e^{-} \longrightarrow A\cdot^{-} \xrightarrow{+e^{-}} A:^{2-}$$

Образование свободных радикалов можно установить методом электронного парамагнитного резонанса (Введ. 6.10).

Метод полярографии широко используется для определения концентрации веществ в растворах.

Анодная вольтамперометрия. В основе этого метода лежат анодные процессы (окисление органического соединения на платино-

вом или графитовом аноде). С точки зрения экспериментального осуществления этот метод подобен полярографии. Найденный экспериментально потенциал полуволны окисления $E^{\text{ок}}_{1/2}$ характеризует электронодонорные свойства соединений и их энергию ионизации (ЭИ):

$$\text{ЭИ} = aE^{\text{ок}}_{1/2} + b.$$

Постоянные a и b находят опытным путем.

Анодную вольтамперометрию используют для изучения процессов окисления:

$$\text{D:}^- \xrightarrow[-e^-]{} \text{D}\cdot$$

$$\text{D:} \xrightarrow[-e^-]{} \text{D}\cdot^+ \xrightarrow[-e^-]{} \text{D}^{2+}$$

Метод используют также для количественных определений веществ в растворах.

Разработан метод циклической вольтамперометрии, позволяющий исследовать процессы восстановления и окисления на одном и том же электроде в одном растворе. Прибор рисует циклическую вольтамперограмму, по которой оценивают потенциалы восстановления и окисления данного органического соединения.

6. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основе спектроскопических методов лежит взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, что вызывает поглощение излучения или его эмиссию. Взаимодействие возможно в очень широком интервале электромагнитных волн, начиная с γ-лучей и кончая радиоволнами. При воздействии электромагнитного излучения происходит изменение энергии молекул согласно уравнению Бора:

$$\Delta E = E^* - E_0 = h\tilde{\nu},$$

где E_0 — энергия основного состояния; E^*— энергия возбужденного состояния; h — константа Планка; $\tilde{\nu}$ — частота излучения; ΔE — изменение энергии системы. Данное уравнение характеризует поглощение. В случае эмиссии:

$$\Delta E = E_0 - E^* = h\tilde{\nu}.$$

Электромагнитное излучение характеризуется как волновыми параметрами, так и энергетическими. Волновыми параметрами являются длина волны λ (м, см, нм) и частота колебаний $\tilde{\nu}$ ($с^{-1}$, Гц), которые связаны между собой уравнением $\tilde{\nu} = c/\lambda$, где c — скорость света.

Очень часто пользуются величиной, называемой *волновым числом* (иногда ее неправильно называют частотой): $\nu = \frac{1}{\lambda}$ $см^{-1}$.

Энергетические параметры характеризуют разницу энергии между основным и возбужденным состояниями (энергия перехода); их выражают в электрон-вольтах (эВ) или джоулях на моль (Дж/моль) *.

Между волновыми и энергетическими параметрами существует следующая взаимосвязь:

$$a\,[\text{нм}] = \frac{10^7}{a}\,[\text{см}^{-1}] = \frac{1240}{a}\,[\text{эВ}];$$

$$a\,[\text{эВ}] = \frac{1240}{a}\,[\text{нм}] = 8066a\,[\text{см}^{-1}].$$

В табл. 4 приведен полный спектр электромагнитного излучения.

Таблица 4. **Характеристика электромагнитного излучения**

Излучение	Длина волны, м	Энергия кванта излучения, эВ	Характер изменений в веществе и название метода
γ-Лучи	10^{-13}—10^{-10}	10^7—10^4	Энергетические состояния атомных ядер
Рентгеновские лучи	10^{-10}—10^{-8}	10^4—10^2	Энергетические состояния электронов внутренних оболочек
Ультрафиолетовое и видимое излучение	10^{-8}—10^{-6} (10—1000 нм)	10^2—1,2	Энергетические состояния электронов внешних оболочек (электронные спектры поглощения и эмиссии)
Инфракрасное излучение	10^{-6}—10^{-4} (ν = 10 000—100 $см^{-1}$)	1,2—0,012	Энергетические состояния колебаний атомов (колебательная спектроскопия)
Микроволны и радиоволны	$>10^{-3}$ ($\tilde{\nu} < 3\cdot10^{11}$ Гц)	10^{-3}	Энергетические состояния вращения молекул, состояния спинов электронов и ядер (спектроскопия ЭПР и ЯМР)

В зависимости от области электромагнитного спектра применяют различные экспериментальные методы и приборы. Чтобы наблюдать спектры поглощения, необходимы: источник излучения, кювета с изучаемым веществом, установка для получения монохроматического излучения (с определенной длиной волны) с призмами или дифракционной решеткой, приемник для измерения интенсивности излучения (падающего и прошедшего через образец) и регистрирующая установка.

Поглощение излучения подчиняется определенным закономерностям. Правило Бугера — Ламберта — Бера определяет зависи-

* 1 эВ = $1{,}602\cdot10^{-19}$ Дж (на 1 молекулу) = $1{,}602\cdot10^{-19}\cdot6{,}0225\times10^{23}$ Дж/моль = 96,48 кДж/моль.

мость интенсивности прошедшего через вещество излучения от ряда факторов:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}; \qquad \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd = D,$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения; I — интенсивность прошедшего через вещество излучения; ε — коэффициент интенсивности поглощения (коэффициент экстинкции); D — оптическая плотность образца; c — молярная концентрация вещества; d — толщина слоя вещества, см.

Это правило относится к так называемым оптическим спектрам поглощения (электронные спектры поглощения и инфракрасные спектры поглощения).

7. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭМИССИИ (ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ)

Электронные спектры относятся к ультрафиолетовой и видимой части электромагнитного излучения (поглощение и эмиссия ультрафиолетового и видимого света). Область длин волн до 200 нм (6,2 эВ) относится к вакуум-ультрафиолетовой части; в этой области поглощают атмосферные газы, поэтому исследования проводят в вакуумных установках. Обычный интервал длин волн для электронных спектров 200—1000 нм (6,2—1,24 эВ). Граница интервала 800—1000 нм простирается уже в области ближней инфракрасной и частью приборов не регистрируется. Схемы приборов для получения спектров поглощения изображены на рис. 28 и 29. Для

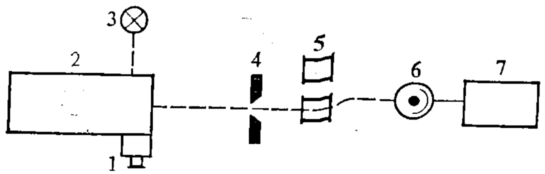


Рис. 28. Принципиальная схема однолучевого прибора:

1 – регулятор длины волны; *2* – монохроматор; *3* – источник света; *4* – щель; *5* – кюветы для стандартного вещества и образца; *6* – фотоэлемент; *7* – регистрирующая установка

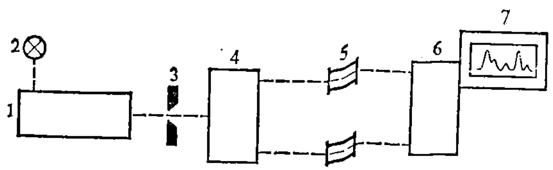


Рис. 29. Принципиальная схема двухлучевого прибора:

1 – автоматический монохроматор; *2* – источник света; *3* – щель; *4* – прерыватель света; *5* – кюветы для стандартного вещества и образца; *6* – регистрирующая установка; *7* – самописец

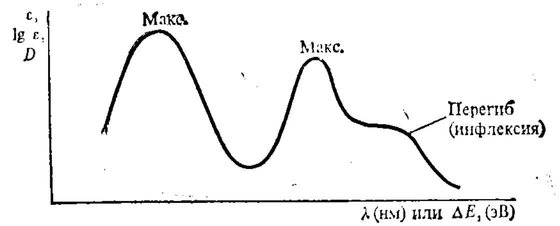


Рис. 30. Спектр поглощения

получения эмиссионных (люминесцентных) спектров можно использовать такие же или подобные приборы, только вместо источника света находится кювета с люминесцирующим веществом. Излучение непосредственно вводится в спектрограф.

Спектр поглощения изображается графически в системе прямоугольных координат, по оси ординат откладывают интенсивность поглощения (ε, $\lg \varepsilon$, D), а по оси абсцисс — длину волны λ (нм) или энергию ΔE (эВ) (рис. 30). Современные двухлучевые приборы рисуют спектр поглощения автоматически на специальном бланке.

На полученном спектре обычно обращают внимание на максимумы поглощения ($\lambda_{макс}$ и ε), но важно отметить также перегибы (инфлексии), которые обусловлены частичным перекрыванием максимумов поглощения. Подобным же образом изображаются эмиссионные спектры.

Максимумы поглощения часто получаются уширенными. При низких температурах (ниже —200 °С) или в газовой фазе максимумы значительно уже.

Ультрафиолетовые и видимые спектры поглощения и эмиссии связаны с возбуждением электронной системы вещества. При поглощении кванта света (излучения со строго определенной энергией) частица переходит в возбужденное состояние вследствие перескока электрона с одного энергетического уровня на другой (со связывающих орбиталей на разрыхляющие орбитали). Возможен целый ряд возбужденных состояний, но самые важные из них первые (S_0 — основное состояние; S_1, S_2, S_3 — возбужденные состояния с суммарным спином, равным нулю,— синглетные состояния; T_1, T_2, T_3 — возбужденные состояния с суммарным спином, равным 1,— триплетные состояния).

На рис. 31 схематично изображены S_0, S_1 и T_1 (приведены только высшая занятая и низшая свободная орбитали). Так как для каждого состояния (S_0, S_1, T_1 и др.) характерна определенная энергия, на энергетических диаграммах их изображают как самостоятельные уровни (рис. 32). Если возбужденное состояние обозначить А*, то процесс поглощения света можно изобразить следующим уравнением:

$$S_0 + h\tilde{\nu} \longrightarrow A^*$$

Время жизни возбужденных состояний очень короткое: для синглетных возбужденных состояний оно равно 10^{-8}—10^{-9} с, а для

триплетных — 10^{-2}—1 с. Дезактивация возбужденных состояний может происходить тремя путями:

а) посредством излучения — эмиссии (люминесценция): $A^* \rightarrow S_0 + h\bar{\nu}$;

б) возбужденное состояние отдает свою энергию в виде теплоты (безызлучательный переход): $A^* \rightarrow S_0 + Q$;

в) может произойти разрыв одних химических связей и образование новых (фотохимические реакции):

$A^* \longrightarrow$ Продукты фотохимической реакции

Если эмиссия обусловлена возбужденным синглетным состоянием, ее называют *флуоресценцией* (эмиссия моментально исчезает

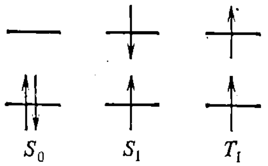
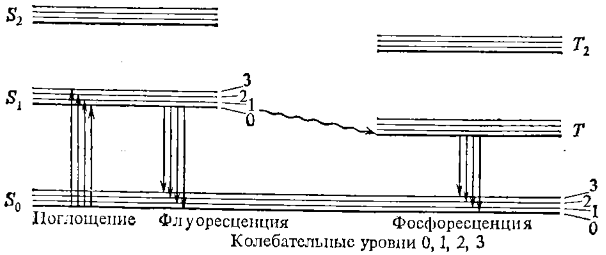


Рис. 31. Основное состояние и возбужденные состояния

Рис. 32. Схема дезактивации возбуждения молекулы



после снятия возбуждающего источника света). Эмиссию, обусловленную триплетным состоянием, можно наблюдать и после снятия источника света, и называется она *фосфоресценцией* (послесвечением).

Синглетное состояние может перейти в триплетное путем безызлучательной конверсии ($S_1 \rightsquigarrow T_1$).

При поглощении электромагнитного излучения в широком интервале может меняться не только энергия электронов, но и энергия атомных колебаний и вращения молекул. Для изменения энергии электронов требуются сравнительно большие кванты энергии (1—7 эВ), в то время как для изменений колебательной энергии — значительно меньшие (0,05—0,5 эВ). Каждому энергетическому состоянию электронов (S_0, S_1, S_2, T_1, T_2) соответствует целый ряд колебательных уровней: 0, 1, 2, 3 (основное и возбужденные колебательные состояния) (см. рис. 32). При поглощении световой энергии молекула из основного состояния S_0 переходит на различные колебательные (и вращательные) уровни возбужденных состояний, вследствие чего полоса поглощения получается размытой.

Как правило, максимум флуоресценции сдвинут в сторону более длинных волн по сравнению с максимумом поглощения, так как возбуждение $S_0 \rightarrow S_1$ более вероятно переходит на высокие колебательные уровни S_1, а излучает молекула с основного колебательного состояния S_1 (см. рис. 32).

Следовательно, поглощение в ультрафиолетовой и видимой частях спектра определяется электронными переходами с одной орбитали на другую — разрыхляющую. Так как орбитали бывают различными, отличаются и электронные переходы. Переходы могут быть между σ-орбиталями ($\sigma \longrightarrow \sigma^*$), π-орбиталями ($\pi \rightarrow \pi^*$), σ- и π-орбиталями ($\sigma \rightarrow \pi^*$), орбиталями неподеленной электронной пары (n) и σ- или π-орбиталями ($n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$).

Электронные спектры поглощения (и эмиссии) используются для характеристики энергетических уровней электронов в органических соединениях. При увеличении числа π-электронов в сопряженной системе появляется поглощение в видимой области спектра, соединения становятся цветными (табл. 5).

Таблица 5. **Длины волн поглощения и цвет соединения**

Длина волны поглощения, нм	Цвет поглощенной спектральной области	Наблюдаемый цвет
430—480	Синий	Желтый, желто-оранжевый
490—500	Сине-зеленый	Красный
580—595	Желтый	Синий
730—760	Пурпурный	Зеленый

Электронные спектры поглощения незаменимы для исследования структуры органических соединений, так как для многих группировок химических связей характерны определенные длины волн максимумов поглощения и интенсивности поглощения. Эти спектры незаменимы для изучения межмолекулярного взаимодействия — образования комплексов с переносом заряда (π-комплексов). Они могут быть использованы при количественных определениях органических соединений в растворах. Примеры электронных спектров поглощения приводятся при рассмотрении определенных классов соединений.

8. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Инфракрасные спектры поглощения (ИК-спектры) относятся к инфракрасной части электромагнитного излучения. Обычно применяемая область длин волн $2{,}5 \cdot 10^{-6}$—$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ м или 2,5—25 мкм (волновые числа 4000—400 $см^{-1}$), энергия кванта 0,5—0,05 эВ. Поглощение в этой области связано с возбуждением колебательных уровней атомов в химических связях. Так же как электроны в молекулах располагаются на определенных уровнях энергии, атомные колебания в химических связях характеризуются дискрет-

ными уровнями энергии. Переход от одного колебательного уровня энергии на другой, более высокий, связан с поглощением энергии. Поэтому ИК-спектры поглощения часто называются *колебательными спектрами*.

ИК-спектры поглощения более богаты максимумами, чем электронные спектры (рис. 33). На оси абсцисс откладывают длину волны λ (мкм) или волновое число ν ($см^{-1}$), а на оси ординат — интенсивность поглощения в единицах ε или просто в процентах поглощения (рис. 33).

В общем случае картина колебаний молекул является сложной, особенно для многоатомных молекул. Но некоторые факторы облегчают ее интерпретацию. Существуют характеристические длины

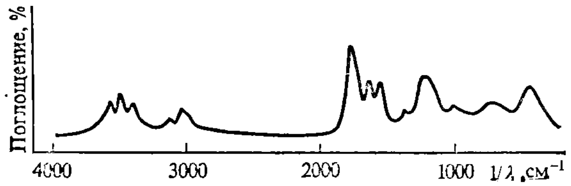


Рис. 33. Изображение инфракрасного спектра поглощения

волн (характеристические частоты), которые соответствуют строго определенным связям и атомным группировкам и мало меняются при изменении структуры молекулы. Так, например, интервал 2000—4000 $см^{-1}$ характерен для валентных колебаний связей X—H (где X=Si, P, S, C, N, O), а интервал 1500—1950 $см^{-1}$ (интервал двойных связей) — для валентных колебаний связей C=O, C=C, C=N, N=N. Для интервала 600—1500 $см^{-1}$ характерно большое число максимумов поглощения (интервал валентных и деформационных колебаний простых связей X—Y). Часто этот интервал называется «областью отпечатков пальцев», так как содержит очень характерные максимумы, используемые для идентификации веществ.

В органической химии ИК-спектры поглощения используют для определения структуры соединений, так как каждая группа атомов имеет свое характерное поглощение. В этом отношении ИК-спектры ценнее электронных спектров поглощения. ИК-Спектроскопию с успехом используют для количественных определений органических соединений в различных смесях. Это необходимо при изучении скорости и механизма реакций.

9. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (РАМАН-СПЕКТРОСКОПИЯ)

Спектры комбинационного рассеяния (КР), так же как ИК-спектры поглощения, являются колебательными спектрами. Спектры КР являются эмиссионными спектрами, их получают, интенсивно освещая образец монохроматическим светом и распределяя отраженный свет по длинам волн в спектрометре. В спектре отраженного света наблюдают линию, соответствующую использованному (воз-

буждающему) монохроматическому свету ν_0, и кроме этого ряд слабых спектральных линий ν_1, ν_2, ν_3, ..., ν_k. Разницы $\nu_k—\nu_0$ соответствуют характеристическим колебательным частотам молекулы. Расположение спектральных линий около ν_0 является симметричным (рис. 34).

Таким образом, использование спектров комбинационного рассеяния служит источником информации о характеристических частотах колебаний связей. Поэтому спектры КР используются для определения структуры соединения. В отличие от ИК-спектроскопии этот метод требует больше времени. В последнее время для

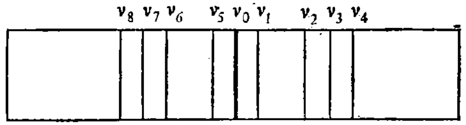


Рис. 34. Схема спектра комбинационного рассеяния

получения спектров КР применяют новые источники очень интенсивных монохроматических пучков света — *лазеры*. Развивается лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния, при помощи которой можно получить КР-спектр как жидких, так и твердых образцов, причем образцы могут быть бесцветными или окрашенными. Благодаря большой интенсивности возбуждающего света (лазерный импульс) для регистрации спектра комбинационного рассеяния требуется меньше времени, чем в обычном методе.

10. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является радиоспектроскопическим методом, при помощи которого можно исследовать взаимодействие радиоволн (электромагнитного излучения с большой длиной волны, $\lambda > 10^{-3}$ м) с веществом. Фактически этот метод имеет мало общего со спектроскопией, так как излучение не разделяется в спектр (по отдельным длинам волн) при помощи призм или дифракционной решетки.

Так как для радиоволн характерны очень маленькие кванты энергии ($h\tilde{\nu} < 10^{-3}$ эВ), возникает вопрос, где в молекуле органического соединения встречаются такие близко лежащие энергетические уровни. Такие переходы возможны в электроне и атомах и они связаны с энергетическими уровнями магнитного момента спина электрона или атомного ядра (магнитный момент возникает благодаря циркуляции заряда вокруг оси частицы).

Но отдельные энергетические уровни наблюдаются только в случае, если вещество находится в сильном однородном магнитном поле. В магнитном поле происходит ориентация магнитного момента спина (в направлении, совпадающем с направлением магнитного поля и противоположном ему). Эта ориентация вызывает расщепление энергетического уровня магнитного момента спина на два. Заселены оба эти уровня, но они различаются числом частиц на них. Обычно более заселен нижний энергетический уровень и воз-

можен переход на высший уровень, что связано с поглощением электромагнитного излучения.

Расщепление спиновых магнитных моментов происходит только в очень сильном магнитном поле, разницы энергий ΔE между уровнями маленькие, при этом ΔE зависит от напряженности магнитного поля H_0 (рис. 35): $\Delta E = kH_0$.

В основе метода ЭПР лежит расщепление энергетических уровней спинового магнитного момента н е с п а р е н н о г о э л е к т р о н а, который обычно имеется в свободных радикалах.

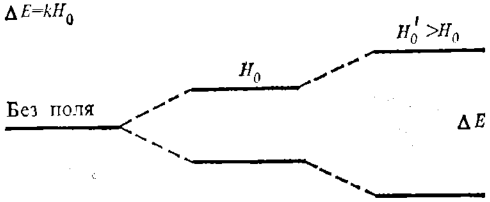


Рис. 35. Расщепление энергетических уровней спинового магнитного момента в магнитном поле

Разница в уровнях энергии спинового магнитного момента неспаренного электрона в сильном магнитном поле составляет 10^{-3}—10^{-4} эВ (длина волны поглощаемого излучения 0,1—1 см, частота $3\cdot10^{11}$—$3\cdot10^{10}$ Гц).

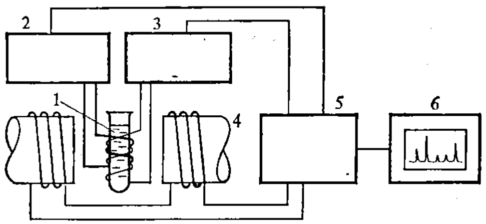


Рис. 36. Принципиальная схема методов ЭПР и ЯМР:

1 — образец; *2* — генератор радиоволн; *3* — приемник радиоволн; *4* — электромагнит; *5* — блок управления; *6* — самописец

Поглощение электромагнитного излучения может наблюдаться, если образец находится в сильном магнитном поле и через него пропускается излучение. Так как разница энергетических уровней (энергия поглощаемого кванта излучения) зависит от напряженности магнитного поля, то, изменяя напряженность, можно достичь такого момента, когда радиоволны определенной длины будут поглощаться веществом и будет наблюдаться *резонансный сигнал.*

Основной частью аппаратуры радиоспектроскопии (рис. 36) является сильный электромагнит с очень гомогенным магнитным полем и изменяемой напряженностью магнитного поля (известны также приборы с постоянным магнитом и изменяемой частотой радиоволн). Ампула с веществом находится между полюсами магнита и одновременно подвергается воздействию магнитного поля и радиоволн. Ампула с веществом быстро вращается. Резонансный сигнал записывается самописцем при изменении напряженности магнитного поля или частоты радиоволн как уменьшение интенсивности генерированных радиоволн.

Метод ЭПР применяют для обнаружения свободных радикалов, которые, например, могут образоваться при гомолитическом расщеплении химической связи:

$R{:}R' \longrightarrow R\cdot + R'\cdot$

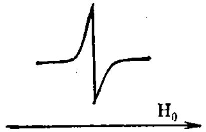


Рис. 37. Сигнал ЭПР

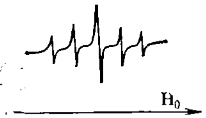


Рис. 38. Расщепленный сигнал ЭПР

В спектре ЭПР можно наблюдать один максимум (обычно говорят — одну линию) или целый набор линий, которые образуются в результате расщепления сигнала ЭПР. Обычно спектр ЭПР записывают как первое производное от функции интенсивность сигнала — напряженность магнитного поля (рис. 37, 38).

Расщепление сигналов ЭПР вызвано взаимодействием неспаренного электрона с близлежащими атомными ядрами, которые имеют собственный спиновый магнитный момент (главным образом с водородными атомами).

Спектроскопия ЭПР является очень чувствительным методом для обнаружения свободных радикалов (до концентрации 10^{-12} моль). Кроме этого, анализируя сверхтонкую структуру спектра ЭПР, можно судить о делокализации неспаренного электрона и о структуре изучаемой частицы.

11. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является радиоспектроскопическим методом. Он основан на измерении поглощения веществом радиоизлучения определенной частоты вследствие энергетических переходов атомных ядер в сильном магнитном поле с одного магнитного энергетического уровня на другой. Сигнал ЯМР могут вызвать только ядра со спиновым квантовым числом, отличным от нуля. Ядра, не имеющие магнитного момента спина, например $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, непригодны для экспериментов по ЯМР. Наиболее удобны для ЯМР-спектроскопии ядра, имеющие полуцелый спин, например $^{1}_{1}H$, $^{19}_{9}F$, $^{31}_{35}P$, $^{13}_{6}C$, $^{15}_{7}N$.

Ядра с целым спином ($^{14}_{7}N$, $^{2}_{1}D$) тоже активны в ЯМР-спектрах, но дают малоинтенсивные по сравнению с ядрами $^{1}_{1}H$ сигналы.

В настоящее время наиболее широко применяется *протонный магнитный резонанс (ПМР)*. При плотности магнитного потока около 1,4 Тл (1400 Гс)* область поглощения ядер водородных атомов (протонов) находится при $60\cdot10^{6}$ Гц (60 МГц), что соответствует энергии квантов $\sim2{,}5\cdot10^{-7}$ эВ (длина радиоволн $\sim$5 м).

Самописец записывает спектр ПМР на специальных бланках, где по оси абсцисс откладывается так называемый *химический сдвиг* (δ) сигнала ПМР. В принципе можно откладывать напряженность магнитного поля или частоту радиоволн.

Сигналы ПМР водородных атомов органического соединения очень чувствительны к структурным изменениям в молекуле, к окружению атома (эффект экранизации). Можно сказать, что почти каждый атом водорода в молекуле или группа водородных атомов одного типа дает свой сигнал в спектре ПМР.

* 1 Тл (тесла) = 10^4 Гс (гаусс).

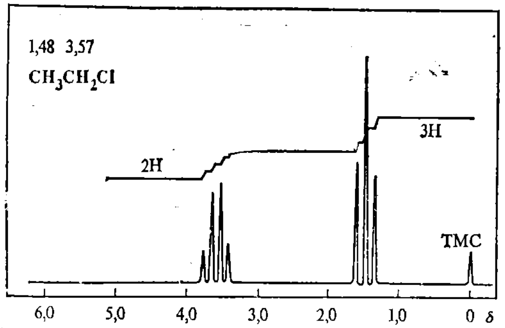


Рис. 39. Спектр ПМР этилхлорида в растворе $CDCl_3$

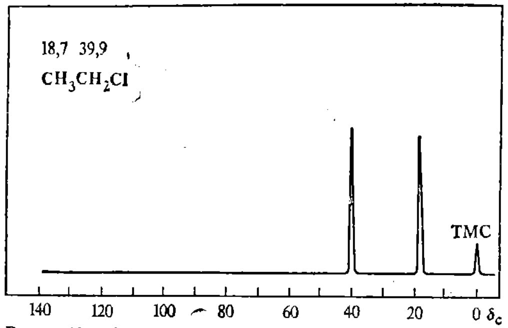


Рис. 40. Спектр ЯМР ^{13}C этилхлорида

Для определения химического сдвига водородных атомов в спектрах ПМР вводится стандарт — сигнал ПМР водородных атомов тетраметилсилана $(CH_3)_4Si$ (ТМС). Для этого соединения химический сдвиг протонов принят равным нулю ($\delta = 0$). Химический сдвиг определяется выражением

$$\delta_x = \frac{\tilde{\nu}_{ТМС} - \tilde{\nu}_x}{\tilde{\nu}_0} 10^6,$$

где ν — частота радиоволн.

Таким образом, химический сдвиг в ПМР измеряется в безразмерных единицах — миллионных долях (м. д.).

Интенсивность сигналов ПМР пропорциональна числу однотипных атомов водорода в молекуле. Поэтому спектры ПМР служат источником информации не только о типах водородных атомов, но и о их числе.

В современных спектрометрах ПМР с высокой разрешающей способностью хорошо наблюдается так называемая тонкая структура сигналов ПМР. Каждый сигнал ПМР может расщепляться на несколько сигналов в зависимости от соседних атомов, активных в ЯМР. Такое расщепление происходит, например, при взаимодействии с соседними водородными атомами (спин-спиновое взаимодействие). Если рядом находится один водородный атом, то сигнал расщепляется на два, если два — на три, если три — на четыре сигнала (рис. 39).

На рис. 39 изображена также кривая автоматического интегрирования для определения числа протонов. Приведенные значения δ CH_3- и CH_2-групп относятся к середине мультиплета.

В последнее время развивается также спектроскопия ЯМР на ядрах ^{13}C, которая использует естественное содержание изотопа углерода в органических соединениях. Так как естественное содержание ^{13}C в углероде около 1,1% и сигналы малоинтенсивны, необходима специальная аппаратура. Разработана новая техника получения спектров ЯМР с использованием фурье-преобразователя. На образец подается импульс радиоволн и при помощи ЭВМ

отыскиваются поглощенные частоты, которые записываются в памяти ЭВМ. Такие импульсы подаются один за другим и сигналы ЯМР накапливаются по необходимой интенсивности при плотности магнитного потока 2,35 Тл (23500 Гс). Область поглощения атомов ^{13}C находится при 25 МГц. Стандартом служит ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C очень чувствительны к структурным изменениям (рис. 40).

Метод ЯМР является самым эффективным для определения структуры органического соединения, особенно при применении всей гаммы ядер (^1H, ^{13}C и др.). Этим методом изучают не только структуру, но и межмолекулярное взаимодействие, таутомерные равновесия, кинетику реакций.

12. СПЕКТРОПОЛЯРИМЕТРИЯ

Поляриметрия основана на измерении *оптического вращения* плоскополяризованного света при прохождении света через образец. Оптическим вращением называется изменение плоскости поляризации плоскополяризованного света (вращение плоскости поляризации). Вещества, способные к изменению плоскости поляризации плоскополяризованного света при прохождении света через образец, называются *оптически активными*.

Спектрополяриметрия занимается измерением величины оптического вращения вещества в зависимости от длины волны плоскополяризованного света.

Впервые явление оптической активности наблюдал французский физик Малюс в 1808 г. При прохождении обычного света через кристалл исландского шпата (кристаллического $CaCO_3$) возникает два плоскополяризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях луча — происходит двойное лучепреломление. Для выделения одного плоскополяризованного луча применяют специальную призму — *призму Николя*, состоящую из двух склеенных кристаллов исландского шпата (рис. 41).

Обычный свет представляет собой совокупность электромагнитных волн, колебания которых расположены в различных направ-

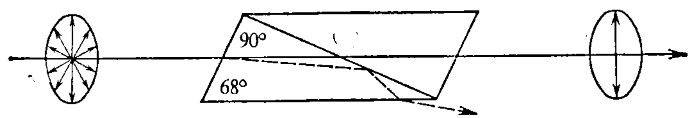


Рис. 41. Выделение плоскополяризованного луча

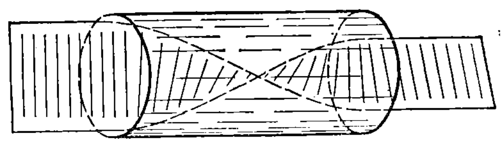


Рис. 42. Схема вращения плоскости поляризации света

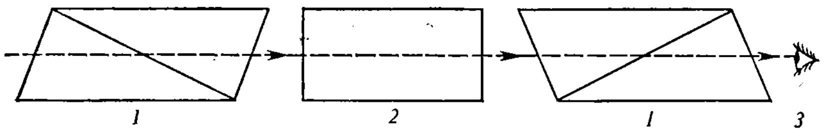


Рис. 43. Схематичное изображение поляриметра:
1 – призмы Николя; *2* – трубка с веществом; *3* – глаз наблюдателя

лениях в плоскости, перпендикулярной направлению распространения луча. После прохождения через призму Николя свет становится плоскополяризованным.

Вращение плоскости поляризации света впервые наблюдал французский физик Био (1813) при прохождении плоскополяризованного света через растворы скипидара и сахара (рис. 42).

Для обнаружения оптического вращения пользуются *поляриметром* — прибором, состоящим из двух призм Николя и трубки с образцом (рис. 43).

Если призмы Николя ориентированы относительно друг друга под прямым углом, поляризованный свет из первой призмы не будет проходить через вторую призму (анализатор). Если трубка пуста или заполнена оптически неактивным веществом, наблюдатель увидит темное поле. Если в трубке между призмами находится оптически активное вещество, происходит оптическое вращение и свет наблюдается через вторую призму. При вращении второй призмы (анализатора) на определенный угол вправо или влево опять достигается положение призм, при котором поляризованный свет не проходит. Так может быть измерен *угол вращения* α (в градусах) и определено направление вращения: вправо (+, *d*) или влево (—, *l*).

Угол вращения α является функцией длины трубки, концентрации оптически активного вещества, природы растворителя, температуры раствора и длины волны поляризованного света. Обычно применяют свет с длиной волны 589 нм (*D*-линия натрия).

Для характеристики оптически активного вещества определяют удельное вращение $[\alpha]$ или молярное вращение $[M]$:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{cl}; \quad [M] = M\frac{[\alpha]}{100},$$

где α — наблюдаемое вращение, град; l — длина трубки, дм; c — концентрация оптически активного вещества в исследуемом растворе, г/см³; M — молекулярная масса.

Удельное вращение зависит от длины волны λ поляризованного света. На спектрополяриметрах можно получить кривую зависимости $[\alpha]$ или $[M]$ от λ, которую называют *кривой дисперсии оптического вращения* (ДОВ). Кривые ДОВ могут быть плавными или с пиками и впадинами. Появление экстремальных точек (пиков и впадин) называют *эффектом Коттона*. Это наблюдается при длинах волн, где в видимой или ультрафиолетовой области оптически активное вещество имеет максимум поглощения (оптически активная полоса поглощения). Эффект Коттона связан с различным по-

глощением левой и правой компонент плоскополяризованного света в оптически активной полосе (круговой дихроизм).

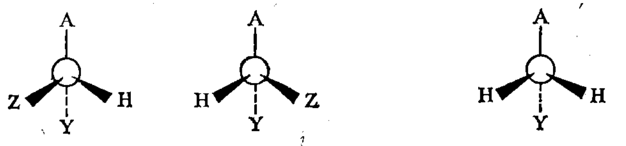
Спектрополяриметрия является важным методом установления строения оптически активных органических соединений.

Но какие соединения могут быть оптически активными? Вант-Гофф связал оптическую активность органических веществ с отсутствием симметрии в их молекулах, например с наличием асимметрического атома углерода (см. Введ. 5). В этом случае возможны два тетраэдрических расположения заместителей вокруг асимметрического атома. Обе пространственные формы нельзя совместить никаким вращением. Одна из них является зеркальным отражением другой. Получаются два *стереоизомера* (энантиомеры, зеркальные изомеры, оптические изомеры). Оба стереоизомера составляют пару оптических антиподов, которые отличаются друг от друга знаком оптического вращения —$[\alpha]$ и $+[\alpha]$ при одинаковом значении $[\alpha]$.

Асимметрическими могут быть и атомы других элементов — Si, N, P, S. Возможна также асимметрия всей молекулы в целом без асимметрического атома. Асимметрической молекулу называют в том случае, если в ней нет ни одного элемента симметрии — ни центра, ни осей, ни плоскостей симметрии.

Органические вещества с асимметрическими молекулами всегда оптически активны (в случае, если имеется только один оптический антипод или в смеси оптических антиподов один из них преобладает). Но нельзя утверждать, что молекулы оптически активного вещества должны быть лишены всех элементов симметрии, например оси симметрии. Поэтому вместо понятия асимметричности все чаще применяют термин *хиральность*. Хиральностью называют свойство неидентичности объекта его зеркальному отражению. Молекулу называют хиральной, если она не идентична своему зеркальному отражению. Если молекула идентична своему зеркальному отражению, ее называют *ахиральной*. Все хиральные молекулы являются молекулами оптически активных соединений и, наоборот, молекулы оптически активных соединений всегда хиральны.

Асимметричные молекулы всегда хиральны, тогда как хиральные молекулы могут иметь некоторые элементы симметрии (см. винные кислоты, с. 614):



хиральная молекула не идентична ее зеркальному отражению

ахиральная молекула

На вышеприведенных рисунках заместители Z и H находятся над плоскостью бумаги, Y--- за плоскостью, а A — в плоскости бумаги.

13. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Фотоэлектронная спектроскопия изучает электронную фотоэмиссию из веществ в газообразном или твердом состоянии. Вещество в газообразном состоянии облучается монохроматическим УФ-излучением большой энергии. Происходит возбуждение валентных электронов или неподеленных электронных пар на высокие уровни с последующим уходом электронов из молекулы (фотоэмиссия электронов). Так как электроны в молекуле имеют различную энергию (находятся на различных молекулярных орбиталях), эмиттированные электроны имеют различную энергию.

Если разделить этот поток электронов по энергиям, получим *энергетический спектр фотоэлектронов*.

Для получения фотоэлектронных спектров органических соединений используют гелиевую лампу с излучением 58,5 нм (21,21 эВ).

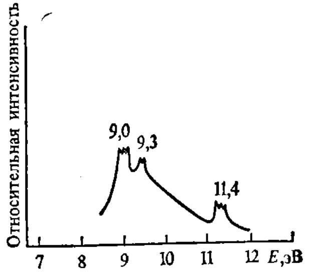


Рис. 44. Фотоэлектронный спектр толуола

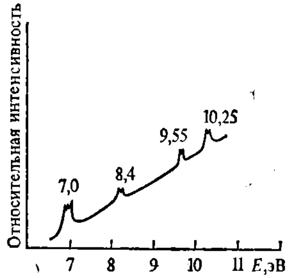


Рис. 45. Фотоэлектронный спектр тетрацена

Фотоэлектронный спектр характеризует энергии орбиталей валентных электронов и неподеленных электронных пар (рис. 44, 45).

Таким путем определяют энергии ионизации (потенциалы ионизации) различных орбиталей, что используется для характеристики электронодонорных свойств молекул.

Фотоэлектронная спектроскопия является одним из наиболее точных методов определения энергии ионизации молекул.

14. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

При бомбардировке молекулы органического соединения электронами средней энергии (25—70 эВ) происходит выброс электрона и образование *молекулярного иона* M^+. Молекулярный ион является нестабильной частицей, так как находится в высшем возбужденном состоянии, и распадается на различные части (фрагменты): как на положительно заряженные ионы, так и на нейтральные частицы. В масс-спектрометре заряженные частицы распределяются по их массам, определяются массы частиц и их количество. Записывается масс-спектр в единицах *m/z*.

В спектре наблюдается пик молекулярного иона M^+ и пики фрагментов с различной интенсивностью. С малой интенсивностью на-

блюдаются также пики M+1 и M+2, что связано с присутствием изотопов углерода ^{13}C и водорода ^2H (рис. 46).

Число и размер фрагментов в значительной степени связаны со структурой соединения, поэтому по масс-спектрам можно судить о его строении. Большое значение масс-спектры имеют в расшиф-

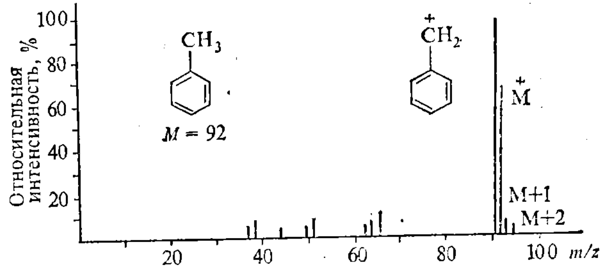


Рис. 46. Масс-спектр толуола

ровке структуры сложных природных соединений, так как требуются очень малые количества вещества (доли миллиграмма). Этот метод позволяет точно определить молекулярную массу вещества (по молекулярному иону) и его элементный состав.

7. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследования превращений органических соединений, их реакций являются одной из важнейших составных частей органической химии. Химические реакции по своему существу являются процессами, в которых происходит перераспределение электронной плотности в реагирующей системе. В результате этого некоторые химические связи исчезают (разрываются) и образуются новые. Часто это связано с переносом электрона от одного атома на другой, от одной молекулы на другую. Процесс, в котором происходит исчезновение одних и появление других химических связей, называется *элементарным актом реакции*. Иногда элементарный акт реакции связан с переносом электрона от одного компонента на другой.

Атом, у которого происходит разрыв или образование связей, является *реакционным центром*. Иногда реакционных центров может быть несколько одновременно. Предполагают, что реакционными центрами могут быть те атомы, у которых более выражен электроноакцепторный или электронодонорный характер (в момент реакции на этих атомах образуются значительные эффективные заряды, положительные или отрицательные). Это относится главным образом к реакциям с ионным механизмом. Схему, в которой изображены элементарные акты реакции, показаны реакционные центры, исходные и конечные продукты, называют *механизмом реакции*. Точнее, так называется детальное описание пути, ведущего от реагентов к продуктам реакции, включающее как можно более полную характеристику состава, строения и других свойств промежуточных

соединений и переходных состояний, а также предположения, касающиеся смещения электронов в ходе последовательных превращений частицы.

1. КИНЕТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций и зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления, типа растворителя.

Скорость химической реакции v можно выразить двумя способами: либо как функцию от концентрации продукта реакции x и времени t: $v=\frac{dx}{dt}$, либо как функцию от концентрации исходного вещества c и времени t: $v=-\frac{dc}{dt}$. Если концентрацию измеряют в молях на литр, то скорость реакции измеряют в моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.

Для многих реакций скорость пропорциональна определенной степени концентрации реагентов.

Для р е а к ц и й п е р в о г о п о р я д к а (например, реакций типа A→X) скорость пропорциональна первой степени концентрации реагента: $v=kc$.

Для р е а к ц и й в т о р о г о п о р я д к а скорость пропорциональна концентрации реагента во второй степени, если реагирующее вещество одно (реакции типа 2A→X),

$$v=kc^2$$

или произведению концентраций двух реагирующих веществ (например, реакции типа A+B→X):

$$v=kc_Ac_B.$$

Известны также реакции т р е т ь е г о п о р я д к а: (реакции типа 2A+B→X). Для них

$$v=kc_A^2c_B.$$

Такая реакция является реакцией второго порядка по отношению к реагенту A и первого порядка по отношению к реагенту B, суммарный порядок реакции является третьим.

Понятие «порядок реакции» не следует отождествлять с молекулярностью реакции. Под молекулярностью реакции понимают число молекул, участвующих в элементарном акте реакции. Порядок реакции не учитывает молекулы растворителя, так как они находятся в большом избытке, но в элементарном акте они могут участвовать. Все-таки очень часто молекулярность реакций (мономолекулярные реакции, бимолекулярные реакции) совпадает с порядком реакции (реакции первого и второго порядка).

Величина k в выражении $v=kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}$ называется *константой скорости реакции*. Она является важной величиной, так как служит для сравнения скорости различных реакций. Если концентрации всех реагентов равны единице, константа равна скорости реакции.

Константа скорости реакции первого порядка измеряется в с$^{-1}$, а реакции второго порядка — в л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

Порядок реакции и константу скорости определяют экспериментально. Для этого измеряют изменение концентрации реагирующих веществ во времени при постоянной температуре и давлении. Концентрацию веществ определяют при помощи химического анализа, хроматографии и спектроскопии. Эти измерения проводят с различными концентрациями исходных веществ и результаты обрабатывают математически. С целью определения порядка реакции необходимо проверить, действуют ли соответствующие уравнения. Например, для реакций первого порядка

$$-\frac{dc}{dt}=kc \text{ или } \frac{dx}{dt}=k(a-x),$$

где a — начальная концентрация исходного вещества; x — концентрация продукта реакции спустя время t.

После интегрирования получаем кинетическое уравнение

$$\ln\frac{a}{a-x}=kt \text{ или } a-x=ae^{-kt}.$$

Для реакций второго порядка

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^2,$$

после интегрирования это выражение принимает вид

$$\frac{x}{a(a-x)}=kt.$$

Многие реакции в органической химии являются о б р а т и м ы м и (равновесные реакции). Как прямая, так и обратная реакции могут быть первого или второго порядка, и они характеризуются разными константами: k_1 и k_{-1}. Например:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X; \quad A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X+Y.$$

Такие реакции имеют сложные кинетические уравнения. Реакции характеризуют константой равновесия K:

$$K=\frac{k_1}{k_{-1}}; \quad K=\frac{[X]}{[A]}; \quad K=\frac{[X][Y]}{[A]}.$$

Константа скорости реакции зависит от температуры. Взаимосвязь между этими величинами исследовали Я. Вант-Гофф и С. Аррениус (1887). Это уравнение известно как правило Аррениуса:

$$k=Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где T — температура в шкале Кельвина; R — универсальная газовая постоянная; E_a — энергия активации (аррениусовская энергия активации); A—константа (предэкспоненциальный множитель).

При повышении температуры скорость реакции растет, константа скорости увеличивается.

Здесь введена новая величина — *энергия активации*. Чтобы осуществилась реакция между двумя частицами (молекулами, атомами, ионами), они должны столкнуться. Число столкновений зависит от кинетической энергии частиц, и оно увеличивается с ростом температуры. Однако не каждое столкновение вызывает реакцию между частицами. В реакцию вступают только частицы, обладающие достаточной энергией — активированные частицы, способные преодолеть энергетический барьер. В результате столкновений частицы активируются, но не все. С повышением температуры увеличивается число тех столкновений, которые приводят к реакции. При взаимодействии активированных молекул образуется *активированный переходный комплекс* (переходное состояние):

Реагирующие молекулы $\rightleftarrows$ Активированные молекулы $\rightleftarrows$ Переходное состояние $\rightleftarrows$ Продукты реакции

Энергия, которая затрачивается на образование активированного комплекса, называется *энергией активации*. Время жизни переходного комплекса очень мало — около 10^{-12} с.

Процесс может быть изображен графически, если отложить на оси абсцисс координату реакции, а на оси ординат — изменение

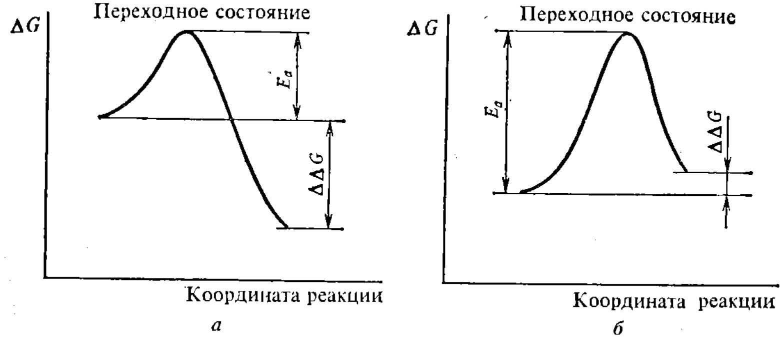


Рис. 47. Изменение свободной энергии в ходе реакции:
E_a — энергия активации; $\Delta\Delta G$ характеризует тепловой эффект реакции; *а* — экзотермический процесс; *б* — эндотермический процесс

содержания свободной энергии системы ΔG. Понятие «координата реакции» означает кратчайший путь, по которому исходная система превращается в продукт с наименьшей затратой энергии (рис. 47). Изменение содержания свободной энергии связано с энтальпией и энтропией системы фундаментальным уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где H — энтальпия; S — энтропия; G — свободная энергия.

Величина ΔG связана с константой равновесия реакции K (для обратимых реакций): $\Delta G = -RT \ln K$.

Величина ΔH может быть оценена по тепловым эффектам реакции (Введ. 6.2).

Теоретически для простого случая энергию системы можно представить как функцию межатомного состояния. Изменение энергии в зависимости от межатомных расстояний реагирующих частиц можно изобразить *поверхностью потенциальной энергии реакции*. Графики ΔG — координата реакции являются некоторым сечением поверхности потенциальной энергии по наиболее выгодному пути.

2. ТИПЫ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ

Классификация реакций проводится по характеру химических превращений и по способу разрыва связи в исходной молекуле.

По характеру химических превращений различают реакции:

а) одноэлектронного переноса (реакции одноэлектронного окисления — восстановления): $D{:} + A \rightarrow D^{\cdot +} + A^{\cdot -}$

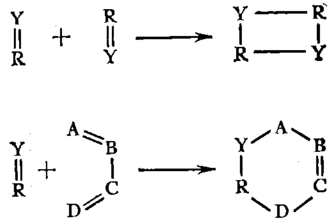
б) диссоциации и рекомбинации: $A{-}B \rightleftarrows A + B$;

в) замещения $R{-}X + A \rightarrow R{-}A + X$;

г) отщепления: $Y{-}R(B){-}A \rightarrow Y{=}R + A{-}B$;

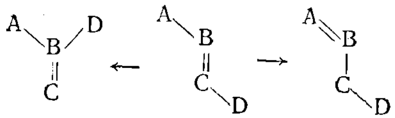
д) присоединения: $Y{=}R + A{-}B \rightarrow Y(B){-}R(A)$;

е) циклоприсоединения:



Циклоприсоединением называются реакции, в которых две или несколько ненасыщенных молекул соединяются с образованием одного циклического аддукта, в котором имеет место общее уменьшение кратности связей. Реакции могут быть перициклическими (см. ниже) или многостадийными;

ж) реакции изомеризации и перегруппировки (перемещение кратных связей, миграция атомов и групп, замыкание цикла и др.):



Во всех реакциях, кроме первой, происходит разрыв или образование химической связи. Реакции типа *а* и *б* представляют собой элементарные акты. Реакции замещения, отщепления, присоединения, изомеризации и перегруппировки являются более сложными и в общем случае состоят из нескольких элементарных актов.

По способу разрыва и образования химической связи реакции подразделяются на:

а) гомолитические (свободнорадикальный механизм)

$A:B \rightleftarrows A\cdot + B\cdot$

б) гетеролитические (ионный механизм)

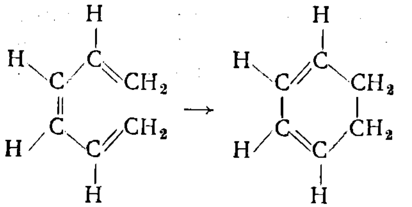
$A:B \rightleftarrows [A:]^- + [B]^+$

Своеобразным гибридом являются реакции одноэлектронного переноса, в которых могут образовываться ион-радикалы, которые реагируют дальше как с ионами, так и со свободными радикалами. Обычно реакции ион-радикалов причисляют к гомолитическим реакциям.

в) перициклические реакции — химические реакции, в которых реорганизация связей происходит с о г л а с о в а н н о через циклическую последовательность непрерывно связанных атомов, т. е. разрыв и образование связей происходит одновременно в полностью сопряженном циклическом переходном состоянии.

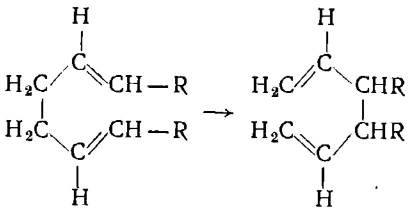
К перициклическим реакциям относятся часть реакций циклоприсоединения (см. выше) и некоторые молекулярные перегруппировки, в том числе электроциклические реакции и сигматропные перегруппировки.

Электроциклическая реакция включает образование σ-связи между концами полностью сопряженной линейной π-электронной системы



а также обратный этому процесс.

Сигматропная перегруппировка включает образование новой σ-связи между ранее не связанными атомами и разрыв существующей σ-связи, например:



В гетеролитических реакциях участвуют различные реагенты: ионы или поляризованные молекулы. Ионы могут быть различного типа в зависимости от характера взаимодействия с противоионом и молекулами растворителя.

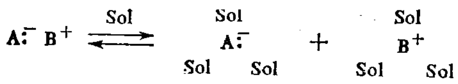
При ионизации ковалентной связи сначала может образоваться контактная (тесная) ионная пара $A:B \rightleftarrows A:^-B^+$.

Контактная ионная пара представляет собой пару противоположно заряженных ионов, удерживающихся вместе за счет кулоновского притяжения без образования ковалентной связи. Такая ионная пара ведет себя как одно целое, электропроводность раствора не увеличивает.

Контактная ионная пара при взаимодействии с молекулами растворителя (Sol) может образовывать свободную (рыхлую) ионную пару:

$$A:^-B^+ \underset{}{\overset{Sol}{\rightleftarrows}} A:^- \mid Sol \mid B^+$$

Свободная ионная пара символически изображается как $A:^- \| B^+$; ее составные части легко вступают во взаимный обмен с другими свободными ионными парами в растворителе. Далее может следовать диссоциация свободной ионной пары с образованием сольватированных ионов:



В результате в растворе появляются свободные ионы, электропроводность раствора увеличивается.

Концепция кислотности и основности. В 1923 г. Бренстед и Лоури независимо друг от друга предложили *протолитическую* теорию кислот и оснований. Кислотами называют соединения, способные отщеплять протон, а основаниями — соединения, способные присоединять протон:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{H} + :Sol \rightleftarrows R:^- + HSol^+$$

кислота; протоноакцепторный растворитель; сопряженное основание

$$R-\ddot{O}-H + :Sol \rightleftarrows R-\ddot{O}:^- + HSol^+$$

OH-кислота

$$R-C(R')(R'')-H + :Sol \rightleftarrows R-C(R')(R''):^- + HSol^+$$

CH-кислота

$$R-\ddot{N}(R')-H + :Sol \rightleftarrows R-\ddot{N}(R'):^- + HSol^+$$

NH-кислота

$$R-N^+(R')(R'')-H + :Sol \rightleftarrows R-N(R')(R''): + HSol^+$$

NH-кислота; основание

При ионизации нейтральных кислот образуется анион, который представляет собой основание и называется сопряженным основанием соответствующей кислоты.

В то же время протоноакцепторный растворитель также является основанием, а протонированный растворитель — кислотой.

Основание представляет собой нейтральную частицу или анион с неподеленной парой электронов:

$$\underset{\text{основание}}{B:} + HSol^+ \rightleftarrows \underset{\text{сопряженная кислота}}{B^+{-}H} + :Sol$$

Нейтральное основание после присоединения протона превращается в катион—кислоту, сопряженную с соответствующим основанием.

Кислотность характеризуется константой кислотности K_a:

$$K_a = \frac{[H^+][R:^-]}{[RH]}.$$

Чаще пользуются *показателем кислотности*:

$$pK_a = -\lg K_a.$$

Основность оснований обычно характеризуют константой кислотности сопряженной кислоты K_{BH^+}:

$$K_{BH^+} = \frac{[H^+][B:]}{[BH^+]}; \quad -\lg K_{BH^+} = pK_{BH^+}.$$

Г. Льюис расширил понятие «кислота». Кислотами, по Льюису, являются все соединения и катионы, способные соединяться с основаниями (частицами с неподеленными парами электронов):

$$\underset{\text{кислота Льюиса}}{A} + \underset{\text{основание}}{:B} \rightleftarrows A^-{-}B^+$$

Кислотами Льюиса, например, являются BF_3, BCl_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, SO_3, NO^+ (катион нитрозония), NO_2^+ (катион нитрония) и др.

Типы реагентов в гетероциклических реакциях. Реагенты подразделяются на *нуклеофильные* и *электрофильные* в зависимости от того, какие свойства выражены более ярко — электронодонорные или электроноакцепторные.

Нуклеофильными реагентами называются частицы с электронодонорными свойствами, которые образуют связь со своим партнером в реакции (электрофилом), отдавая неподеленную электронную пару или оба связывающих электрона полярной связи. Такими являются основания Льюиса, например анионы с неподеленными парами электронов, ионные пары и нейтральные соединения с сильно полярной, способной к ионизации связью. К нуклеофильным реагентам принадлежат все нейтральные соединения, содержащие атомы с неподеленными парами электронов или обладающие достаточно низкой энергией ионизации.

Нуклеофильные реагенты можно классифицировать в зависимости от типа нуклеофильного атома, например:

H-нуклеофилы — $H:^-$ (гидридион), $BH_4^-M^+$, $AlH_4^-M^+$

C-нуклеофилы — $R:^-M^+$ (карбанионы), $\overset{\delta-}{R}{-}\overset{\delta+}{M}$ (металлорганические соединения), алкены, алкадиены, арены и др.

N-нуклеофилы — $R'R''\ddot{N}:^-M^+$ (амиды металлов и их производные), $R_3N:$, $R_2\ddot{N}H$, $R\ddot{N}H_2$, $\ddot{N}H_3$

O-нуклеофилы — $H\ddot{O}:^-M^+$, $R\ddot{O}:^-M^+$, $H_2\ddot{O}$, $R{-}\ddot{O}{-}R'$

P-нуклеофилы — $R_3P:$

S-нуклеофилы — $H\ddot{S}:^-M^+$, $R\ddot{S}:^-M^+$, $H_2\ddot{S}$, $R{-}\ddot{S}{-}R'$

галогенид-ионы — $:\ddot{F}:^-M^+$, $:\ddot{Cl}:^-M^+$, $:\ddot{Br}:^-M^+$, $:\ddot{I}:^-M^+$

Исходя из концепции кислотности и основности все основания должны быть нуклеофильными реагентами. Во многих случаях это действительно так. Но необходимо подчеркнуть, что нет количественной взаимосвязи между основностью и нуклеофильностью (свойством быть нуклеофильным). Основность характеризует сродство к протону. Нуклеофильность является понятием более широким и характеризует реакционную способность нуклеофильных реагентов в различных реакциях, например в реакциях нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома (см. с. 231), т. е. сродство к положительно поляризованному углеродному атому. Поэтому слабое основание может выступать в роли сильного нуклеофила (например, соединения серы — сульфиды $R{-}\ddot{S}{-}R'$). Это в значительной степени зависит от поляризуемости электронной системы нуклеофильного реагента и реагирующего вещества.

Электрофильными реагентами называются частицы с электроноакцепторными свойствами, которые образуют связь со своим партнером в реакции (нуклеофилом), акцептируя оба электрона партнера. Такими являются кислоты Льюиса. Например, свободные катионы со свободной орбиталью, ионные пары и нейтральные соединения с сильнополярной, способной к ионизации связью. К электрофильным реагентам принадлежат все нейтральные соединения, содержащие атомы с незаполненной орбиталью или обладающие высоким сродством к электрону:

H-электрофилы — H^+X^- (сильные кислоты)

B-электрофилы — BF_3, BCl_3, BR_3

C-электрофилы — $R_3C^+X^-$ (карбокатионы), соединения с сильнополярной связью $R_3\overset{\delta+}{C}{-}\overset{\delta-}{X}$, $R_2\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{Y}$, $R\overset{\delta+}{C}{\equiv}\overset{\delta-}{N}$, хиноны (высокое сродство к электрону)

N-электрофилы — $\overset{+}{N}OX^-$ (соли нитрозония), $\overset{+}{N}O_2X^-$ соли нитрония), $R{-}\overset{+}{N}_2X^-$ (соли диазония), $R_2\overset{\delta+}{N}{-}\overset{\delta-}{X}$

O-электрофилы — $R{-}\overset{\delta+}{O}{-}\overset{\delta-}{X}$, $R{-}O{-}O{-}R$ (пероксиды)

S-электрофилы — $R{-}\overset{\delta+}{S}{-}\overset{\delta-}{X}$, $H\overset{+}{S}O_3X^-$, SO_3

галогены — F_2, Cl_2, Br_2, I_2

Электрофильным можно сделать почти любой элемент периодической системы, если соединить его с электроноакцепторным элементом (например, с фтором, хлором и др.).

Электрофильность характеризует относительную реакционную способность электрофила по отношению к общему субстрату (способность атаковать углеродный атом).

Нуклеофильные и электрофильные реагенты вступают в реакции замещения. Реакция нуклеофильного замещения — это гетеролитическая реакция, в которой реагент, поставляющий входящую группу, действует как нуклеофил:

$$R-X + :Nu:^- \longrightarrow R-Nu: + :X^-$$

$$\underset{}{R-X} + \underset{\text{нуклеофил}}{:Nu} \longrightarrow R-\overset{+}{Nu} + \underset{\text{нуклеофуг}}{:X^-}$$

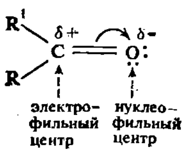
Уходящая группа, которая уносит связывающую электронную пару, называется *нуклеофугом.*

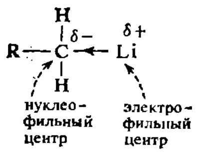
Реакция электрофильного замещения — это гетеролитическая реакция, в которой реагент, поставляющий входящую группу, действует как электрофил:

$$R-Y + \underset{\text{электро-фил}}{E^+} \longrightarrow R-E + \underset{\text{электро-фуг}}{Y^+}$$

Уходящая группа, которая не уносит связывающую электронную пару, называется *электрофугом.*

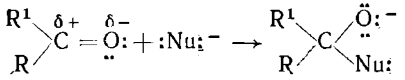
В поляризованных молекулах и химических связях всегда можно найти два реакционных центра — нуклеофильный и электрофильный:





Относительная реакционная способность электрофильных и нуклеофильных центров обусловливает нуклеофильность или электрофильность всей молекулы в целом. Так, карбонильные соединения являются электрофильными реагентами, а литийорганические соединения — нуклеофильными реагентами.

Чтобы прошла гетеролитическая реакция, нужны оба реагента — нуклеофильный и электрофильный. Концепция нуклеофильности — электрофильности в органической химии в значительной степени напоминает концепцию окисления — восстановления в неорганической химии. В каждой неорганической реакции окисления есть компонент, который окисляется — отдает электроны, и компонент, который окисляет (восстанавливается) — присоединяет электроны. В органических реакциях мы тоже можем формально найти две реакции — нуклеофильную и электрофильную. Например, реакция нуклеофильного реагента с карбонильной группой



представляет собой реакцию нуклеофильного присоединения к углеродному атому карбонильной группы, но в то же время электрофильную атаку реагента $:Nu:^-$.

Электрофильная частица, или электрофильный центр, вступает в реакции с нуклеофильными частицами (в нуклеофильных реакциях), а нуклеофильная частица, или нуклеофильный центр, вступает в реакции с электрофильными частицами (в электрофильных реакциях).

Нуклеофильные и электрофильные реагенты (основания и кислоты Льюиса) характеризуются различной поляризуемостью и качественно могут быть подразделены на жесткие и мягкие. *Жесткими реагентами* называются основания и кислоты Льюиса, которые содержат донорный центр или акцепторный центр с низкой поляризуемостью. Например, нуклеофилы: H_2O, OH^-, ROH, RO^-, F^-, NH_3; электрофилы: H^+, Li^+, $AlCl_3$, BF_3. *Мягкими реагентами* называются основания и кислоты Льюиса, которые содержат донорный центр или акцепторный центр с высокой поляризуемостью. Например, нуклеофилы R_2S, RSH, RS^-, I^-, R_3P, R^-; электрофилы Hg^{2+}, Cu^+, Ag^+.

Существуют также реагенты, занимающие промежуточное положение, например Cl^-, $C_6H_5NH_2$, R^+.

Р. Пирсон (1963) сформулировал принцип *жестких и мягких кислот и оснований* (принцип ЖМКО), заключающийся в том, что более стабильная связь образуется при взаимодействии жесткой кислоты с жестким основанием или мягкой кислоты с мягким основанием. На основе принципа ЖМКО можно весьма приближенно оценить реакционную способность при взаимодействии различного типа нуклеофилов и электрофилов.

Гомолитические реакции. В гомолитических реакциях участвуют частицы с неспаренным электроном — *свободные радикалы.* В свободных радикалах имеется молекулярная орбиталь, в которой находится только один электрон, например . Существование неспаренного электрона является причиной малой стабильности свободных радикалов и их высокой реакционной способности. Обычно свободные радикалы в реакциях возникают и немедленно реагируют дальше. Только в отдельных случаях могут образовываться стабилизированные свободные радикалы, если неспаренный электрон находится в сопряжении с другими связями свободного радикала (делокализация неспаренного электрона) или если свободный радикал сильно разветвлен, что мешает димеризации или взаимодействию с другими частицами.

Так как свободные радикалы обычно являются электронейтральными частицами (кроме ион-радикалов), то полярные факторы в

реакциях с другими частицами (полярность связей, величина эффективных зарядов) имеют меньшее значение, чем в гетеролитических реакциях.

Методы изучения механизмов реакций. Изучить механизм реакции — значит установить, какими путями из исходных веществ образуется конечный продукт. Необходимо выяснить, что с чем реагирует, в каких пропорциях, в какой последовательности, какими являются элементарные акты, промежуточные соединения, какими могут быть переходные состояния.

Одним из основных методов изучения механизмов является *кинетический метод*. В соответствии с ним измеряется скорость реакции в зависимости от концентрации реагирующих веществ, устанавливается порядок и молекулярность (стехиометрия) реакции.

Для изучения механизмов реакций часто применяют *изотопные методы*. Чтобы определить реакционные центры и реагирующие связи, в данную связь вместо обычного атома вводят его изотоп (например, вместо соединения со связью С—Н изучается соединение со связью С—D). Если скорость реакции по данной связи изменяется, говорят, что наблюдается первичный изотопный эффект, и это служит доказательством местонахождения реакционного центра. Вторым способом применения изотопного метода является изучение изотопного состава продуктов реакции изотопно-обогащенных («меченых») соединений. Так можно определить место разрыва химических связей (см. с. 574).

Стереохимические методы изучения механизмов реакции заключаются в определении пространственного строения продуктов реакции при использовании исходных с известным строением (см. с. 230). Так можно судить о пространственном протекании реакции.

Катализ. Многие реакции ускоряются присутствием третьего вещества — *катализатора*. Катализатором называется вещество, которое участвует в определенной химической реакции и увеличивает ее скорость, но при этом общее количество этого вещества не меняется.

Каталитические процессы могут быть гомогенными (катализатор находится в растворе реакционной смеси) и гетерогенными (реакция, протекающая в жидкой или газовой фазе, осуществляется на поверхности катализатора). Роль катализатора заключается в активации реагирующих молекул. Это достигается либо присоединением катализатора к веществу, что вызывает дальнейшие реакции, либо адсорбцией вещества на активных центрах катализатора, что активирует определенные связи, вызывает их диссоциацию и т. п. Особое место занимают *биокатализаторы* — ферменты, представляющие собой сложные белки. Ферменты ускоряют строго определенные реакции.

Большое значение для технологического использования катализаторов, особенно биокатализаторов, имеет методика их нанесения на поверхность мелкозернистых материалов (полимеров, силикагеля). Катализатор связывается с поверхностью подложки, при этом

получаются иммобилизованные катализаторы, пригодные для многократного использования.

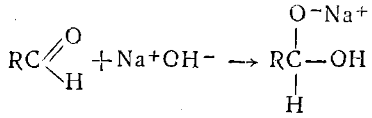
Особое место занимает *межфазный катализ*. Это явление заключается в увеличении скорости реакции между веществами, находящимися в различных фазах (несмешивающиеся жидкости или твердое тело и жидкость), при добавлении небольшого количества агента — межфазного катализатора, который переносит один из реагентов через поверхность раздела в другую фазу, где осуществляется реакция. Такими катализаторами являются четырехзамещенные аммониевые соли (см. гл. XXIII. А) или агенты, образующие комплексные соединения с неорганическими катионами, например краун-эфиры и криптанды.

Катализ в органической химии играет исключительно важную роль. Это относится как к реакциям в лабораторных условиях (например, катализ в присутствии кислот и оснований, в присутствии соединений переходных металлов, межфазный катализ), так и к крупнотоннажным промышленным процессам (каталитическое гидрирование и окисление, дегидратирование, крекинг углеводородов, полимеризация и др.).

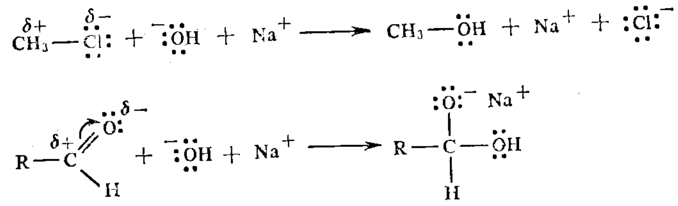
Способы изображения механизмов реакций. Для изображения хода химической реакции можно довольствоваться простой схемой, которая содержит только исходные вещества и продукты реакции, можно указать статические электронные смещения, эффективные заряды, неподеленные электронные пары и, наконец, можно дать предполагаемый механизм реакции с указанием динамических эффектов, т. е. исчезновения и образования связей, перемещения электронной плотности (связывающей электронной пары), образования комплексов в результате донорно-акцепторного взаимодействия (комплексы с переносом заряда, π-комплексы). Ниже приведен ряд примеров от простейшей до более сложной схемы механизма:

а) простые схемы

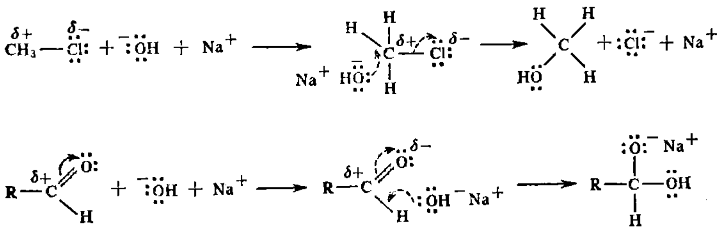
$$CH_3Cl + Na^+OH^- \longrightarrow CH_3OH + Na^+Cl^-$$



б) схемы с указанием статических электронных смещений



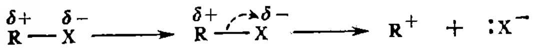
в) схемы с указанием динамических эффектов

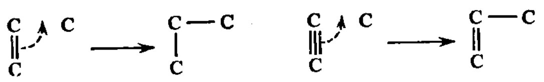


Чтобы отличить статические электронные смещения от динамического перераспределения электронной плотности (перемещения связывающей электронной пары), для изображения последнего рекомендуется применять пунктирные изогнутые стрелки.

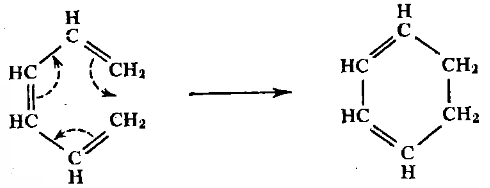
При написании уравнения реакции реагирующие частицы следует помещать пространственно в такой геометрии, каким предполагается строение переходного состояния.

Применение прерывистой стрелки можно дополнительно иллюстрировать простыми примерами:





Весьма наглядно можно изобразить перициклические реакции, где образование новых связей и исчезновение старых происходит согласованно (одновременно):

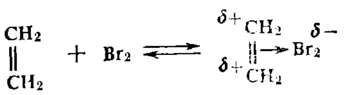


Донорно-акцепторное взаимодействие и образование комплекса с переносом заряда КПЗ (π-комплекса) изображается стрелкой:

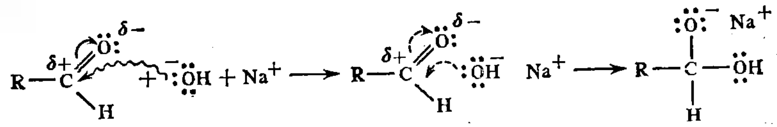
$$D\colon + A \rightleftharpoons \overset{\delta+}{D}\colon\!\rightarrow \overset{\delta-}{A}$$

КПЗ

Например, образование КПЗ между этиленом и бромом:



Схематично взаимодействующие центры можно обозначить при помощи волнистой стрелки, например:



3. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Взаимосвязь между реакционной способностью и строением органических соединений в реакциях различных типов является одним из центральных вопросов теоретической химии. Реакционная способность характеризуется константами скорости реакции и константами равновесия, в том числе константами кислотности.

Константы кислотности в значительной степени зависят от строения органической кислоты и могут быть использованы для характеристики влияния различных заместителей на кислотность. В частности, константы кислотности используются для оценки реакционной способности функциональных производных карбоновых кислот.

Уравнение Гаммета. Л. Гаммет наблюдал, что константы скорости реакции алкилирования сложными эфирами возрастают при увеличении кислотности соответствующей кислоты. Изучалась реакция $RCOOCH_3 + (CH_3)_3N \rightarrow RCOO^-(CH_3)_4N^+$.

В 1935 г. Гаммет обнаружил, что существует взаимосвязь между константами реакционной способности *м*- и *п*-замещенных производных бензола и константами кислотности соответствующих *м*- и *п*-замещенных бензойных кислот. Эта зависимость была выражена уравнением (1937)

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \lg \frac{K}{K_0},$$

где K — константа кислотности производного бензойной кислоты с заместителем в бензойном цикле; k — константа реакционной способности производного бензола; K_0, k_0 — константы незамещенных соединений; ρ — константа реакционной серии.

При обозначении $\lg \frac{K}{K_0} = \sigma$ получаем *уравнение Гаммета*

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma.$$

Это уравнение отражает изменение величины $\lg k - \lg k_0 \left(\text{или } \lg \frac{k}{k_0}\right)$ при вариации заместителей в однотипных соединениях. Это изменение линейно связано с константой заместителя σ и с изменением свободной энергии, или свободной энергии активации реакций.

Константы Гаммета. Уравнение Гаммета содержит две новые величины — ρ и σ. Константа ρ характеризует саму реакцию, тип реакции и поэтому называется *константой реакционной серии.*

Константа σ отражает влияние строения молекулы — эффект группировки или заместителя; σ является константой заместителя и называется *константой Гаммета.*

Чтобы пользоваться уравнением Гаммета, необходимо выбрать некоторые стандартные величины. В качестве стандартного заместителя, для которого σ принята равной нулю, Гаммет выбрал атом водорода. Для реакции ионизации замещенных бензойных кислот принималось, что $\rho=1$. Исходя из этого, была получена первая шкала σ-констант заместителей.

Экспериментально найденные зависимости между $\lg k$ и σ обычно изображаются графически в координатах $\lg\frac{k}{k_0}-\sigma$. Тангенс угла наклона прямой, проведенной через найденные экспериментально точки, соответствует константе ρ.

Для заместителей в *о*-, *м*- и *п*-положениях константы Гаммета имеют разные численные значения и даже разные знаки. Например, для группы OH $\sigma_м=+0,12$, $\sigma_п=-0,37$, для группы NH_2 $\sigma_м=-0,16$, $\sigma_п=-0,66$, для группы NO_2 $\sigma_м=+0,71$, $\sigma_п=+0,78$.

Это явление можно понять только при рассмотрении электронных эффектов заместителей. Сравнение значений констант Гаммета показывает, что знак + у константы соответствует электроноакцепторным свойствам заместителя, а знак — соответствует электронодонорным свойствам. Численные значения могут быть использованы для сравнения электронных эффектов заместителей.

Константы Гаммета отражают суммарный электронный эффект заместителя (сумму эффектов индуктивного, мезомерного и пространственного). В *о*-, *м*- и *п*-положениях замещенных бензолов вклад этих эффектов различен. Константы σ_0 учитывают все эффекты, в том числе и пространственный, поэтому они мало пригодны для практического использования, так как пространственный *орто*-эффект меняется при переходе от одной реакционной серии к другой.

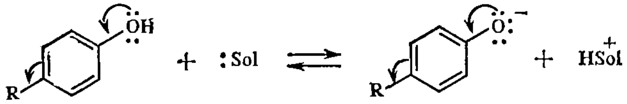
$\sigma_м$ в основном отражает индуктивный эффект, а $\sigma_п$— сумму индуктивного эффекта и мезомерного эффекта. Эффект индуктивный (электронные смещения по σ-связям) и мезомерный (электронные смещения по π-связям) могут быть противоположны по направлению (см. Введ. 5). Это отчетливо проявляется в значениях σ-констант групп OH и NH_2 для *м*- и *п*-положений.

Константы реакционной серии. Константа реакционной серии ρ может иметь как положительные, так и отрицательные значения и в основном меняется в интервале от —4 до +4. Чем больше численное значение ρ, тем более данная реакционная серия чувствительна к электронным эффектам заместителей и тем более пригодна для изучения эффектов заместителей. Знак константы указывает, какого типа электронные эффекты способствуют протеканию реакции. Если $\rho>0$, реакцию ускоряют электроноакцепторные эффекты заместителей, а при $\rho<0$ реакции способствуют электронодонорные эффекты.

Константы Гаммета имеют ограниченное применение, так как они характеризуют суммарное влияние эффектов индуктивного и мезомерного, а на реакционную способность эти эффекты влияют по-разному, особенно при *п*-положении заместителя.

Константы Гаммета — Брауна. Известны реакции, у которых особенно сильно проявляется действие мезомерного эффекта, и поэтому непригодны обычные константы $\sigma_п$. Это наблюдается в случаях, когда имеется полярное сопряжение между заместителем и центром реакции.

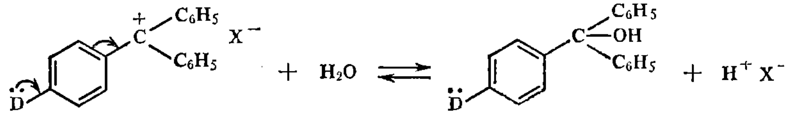
Примером реакции, на протекание которой влияет полярное сопряжение электроноакцепторного заместителя с центром реакции, служит ионизация *п*-замещенных фенолов:



(здесь $R=NO_2$, COR^1, C≡N, N_2^+).

В этих случаях необходимо пользоваться новыми увеличенными константами заместителей R, так называемыми *константами прямого полярного сопряжения* σ .

Прямое полярное сопряжение электронодонорного заместителя с центром реакции проявляется, например, в карбокатионах:



(здесь D=OR, SR, NR_2).

Константы прямого полярного сопряжения электронодонорного заместителя $\ddot{D}$ обозначаются σ^+.

Константы σ^- и σ^+ предложили и экспериментально определили Браун и Окамото (1957). По абсолютному значению они значительно больше констант Гаммета $\sigma_п$; например, для группы NH_2 $\sigma_п=-0,66$, а $\sigma^+=-1,3$, для группы NO_2 $\sigma_п=+0,78$, а $\sigma^-=+1,27$.

Константы Тафта. Для оценки индуктивного влияния заместителей в алифатическом ряду Р. Тафт разработал методику определения индуктивных констант σ^*. Для этой цели он изучал скорость гидролиза сложных эфиров X—COOR в кислой и щелочной среде и получил ряд констант σ^* для группировок X. Соединением сравнения Тафт выбрал уксусную кислоту, для которой принял $\sigma^*_{CH_3}=0$. Тафт вычислил коэффициент ослабления индуктивного влияния через один углеродный атом: $\sigma^*_{XCH_2}=0,36\sigma^*_X$.

σ^* характеризует величину и направление индуктивного эффекта заместителя. Например: $\sigma^*_F=+3,1$; $\sigma^*_{C_6H_5}=+0,6$; $\sigma^*_{C_2H_5}=-0,1$; $\sigma^*_{(CH_3)_3C}=-0,3$.

Уравнение для констант Тафта имеет вид уравнения Гаммета:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma^*.$$

Проблема разделения эффектов заместителей. Для более корректного применения принципа линейных изменений свободных энергий необходимо разделить эффекты заместителей на составные части (индуктивный, мезомерный, пространственный) и каждый эффект характеризовать своей константой. Отчасти это можно сделать. Поэтому в настоящее время известно много различных констант заместителей, например:

σ — константы Гаммета

σ^+, σ^- — константы Гаммета — Брауна

σ^* — константы Тафта

E_s — константы пространственного действия

σ_I — индуктивные константы для производных бензола (σ_I=0,16 σ^*)

σ_c — константы для характеристики мезомерного эффекта заместителя ($\sigma_c=\sigma-\sigma_I$) и др.

В табл. 6 приведены значения различных σ-констант для некоторых заместителей. Надо отметить, что в разных источниках встречаются несколько различающиеся значения.

Таблица 6. **σ-Константы заместителей**

Заместитель	σ_n	σ_n^+	σ_n^-	$\sigma_м$	σ_o	σ_I	σ^*
CH_3	−0,17	−0,31	—	−0,07	−0,14		0
F	0,06	−0,07	—	0,34	0,25	0,52	3,1
Cl	0,23	−0,4	—	0,37	0,2	0,47	2,68
OH	−0,37	−0,92	—	0,12	−0,3		1,31
NH_2	−0,66	−1,3	—	−0,16	−0,35	0,10	0,72
$N(CH_3)_2$	−0,83	−1,7	—	−0,211			
$COOCH_3$	0,46	—	0,64	0,315		0,32	1,75
CN	0,65	—	0,88	0,56		0,58	3,25
NO_2	0,78	—	1,27	0,71	0,8	0,63	3,53

Применение корреляционных уравнений. Уравнения, связывающие константы реакционной способности или другие физические константы с константами заместителей, называют *корреляционными уравнениями*. Простейшим из таких уравнений является уравнение Гаммета.

Применяют корреляционные уравнения для характеристики новых реакционных серий, изучения механизмов реакций, характеристики электронных эффектов новых атомных группировок, предсказания реакционной способности новых органических соединений. σ-Константы заместителей служат полуколичественной мерой для оценки электронных и других эффектов.

8. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основной задачей классификации и номенклатуры является создание системы для подразделения органических соединений и наименования их; при этом должно соблюдаться соответствие между системой номенклатуры и существующей классификацией.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ

В основе классификации органических соединений обычно лежат существующие теоретические представления об образовании соединений и расположении атомов в молекуле. В раннем периоде развития органической химии не было никаких основных принципов классификации. Названия органическим веществам давались по методу получения, исходному сырью, внешним признакам и запаху.

В период теории радикалов органические соединения можно было классифицировать по типам радикалов, которые входили в их молекулы. Унитарная теория дала возможность классифицировать органические соединения по их типам, например соединения типа аммиака, или амины, соединения типа воды, или спирты и эфиры, соединения типа метана, или насыщенные углеводороды.

Теория строения дала прочную основу для классификации органических соединений. Можно было классифицировать по определенным структурным элементам и по расположению атомов в молекуле. Были выдвинуты два основных принципа: деление органических соединений *по расположению углеродных атомов в молекуле и по характерным структурным элементам*.

Структурными элементами являются различные заместители, которые связаны с углеродными атомами в углеводороде, или типы связей в цепи углеродных атомов. Предложено следующее подразделение структурных элементов:

а) нефункциональные заместители (F, Cl, Br, I, NO_2 и др.);

б) функциональные группы (NH_2, OH, SH, $C{=}O$, COOH и др.).

Часто их называют просто функциями. По номенклатуре ИЮПАК структурные элементы называются характеристическими группами.

В зависимости от р а с п о л о ж е н и я у г л е р о д н ы х а т о м о в в м о л е к у л е органические соединения делятся на несколько больших групп.

I. Соединения с открытой цепью атомов углерода — *ациклические*, или *алифатические*, *соединения*:

CH_3CH_3 $CH_3CH_2CH_3$ $CH_3CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$

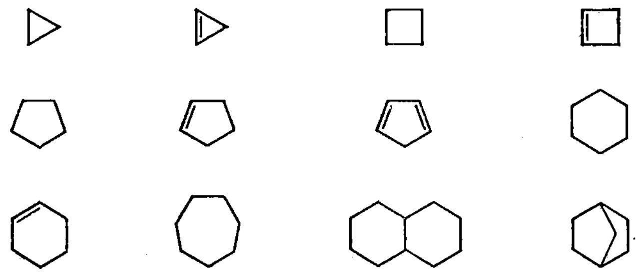
$CH_2{=}CH_2$ $CH_3CH{=}CH_2$ $CH_3CH{=}CHCH_3$ $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$

$HC{\equiv}CH$ $CH_3C{\equiv}CH$ $CH_3C{\equiv}CCH_3$ $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$ и т. д.

и их производные, содержащие различные функции.

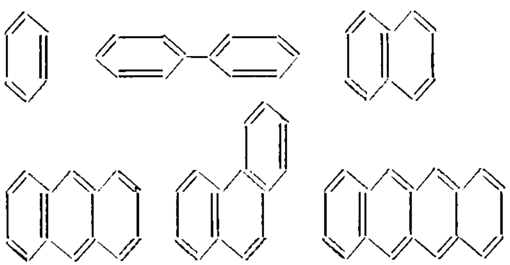
II. *Карбоциклические соединения* с циклами из углеродных атомов:

а) *алициклические соединения* — различные циклические углеводороды и их производные с разной величиной цикла и числом циклов, и разным числом двойных связей, кроме шестичленных циклов с тремя двойными связями:



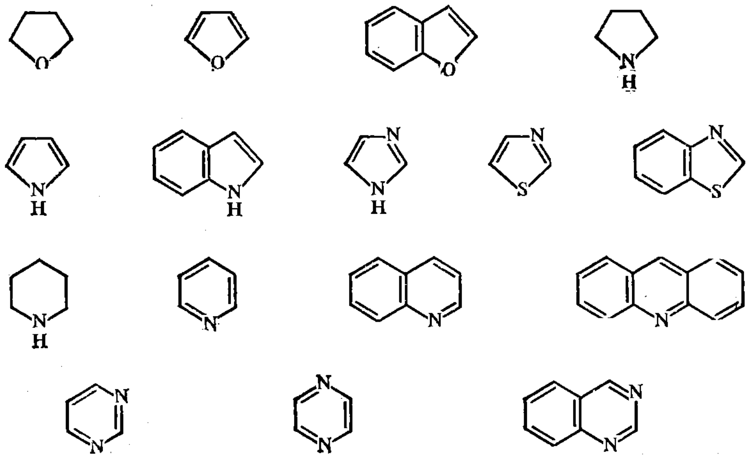
и т.д.

б) *ароматические соединения, или арены,* и их производные: циклические углеводороды и их производные, которые построены из шестичленных циклов с тремя двойными связями:



и т. д.

III. *Гетероциклические соединения* и их производные: циклические соединения, циклы которых построены не только из углеродных атомов, но содержат также гетероатомы (O, N, S и др.):



Второй основной принцип классификации — деление по функциям (характеристическим группам). В зависимости от того, какая функция введена в молекулу углеводорода вместо атома водорода, получаем семейство органических соединений определенного типа:

— галогенпроизводные углеводородов RCl, RBr, ArI

— спирты и фенолы ROH, ArOH

— альдегиды $R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$

— кетоны $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$

— карбоновые кислоты $R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ и т. д.

(здесь R обозначает остаток углеводорода, т. е. часть молекулы без водородного атома, Ar — остаток ароматического углеводорода, арена).

Аналогичные соединения можно получить из гетероциклических соединений HetH: HetCl, HetOH, HetCOOH и т. д.

В общем виде остаток органического соединения можно обозначить Org (органил) или R и изобразить, например, все гидроксильные производные как OrgOH (или ROH) и т. д.

2. НОМЕНКЛАТУРА

В начале развития органической химии, когда не существовала классификация, органические соединения получали случайные названия по источнику получения (лимонная кислота, яблочная кислота), цвету или запаху, реже — по химическим свойствам. Эти названия в данное время составляют *тривиальную (историческую) номенклатуру*. Многие такие названия часто применяются и в наши дни, и это в некоторой степени затрудняет освоение курса органической химии — их надо просто выучить наизусть. Например: мочевина, толуол, ксилол, индиго, уксусная кислота, масляная кислота, валериановая кислота, гликоль, аланин и многие другие.

Унитарная теория создала возможность образовать название соединения по соответствующему типу. Например: метиламин, диметиламин, триметиламин, метиловый спирт, этиловый спирт, пропиловый спирт. Такие названия составляют *рациональную номенклатуру*. Эти названия содержат название основного типа и названия заместителей.

Теория строения А. М. Бутлерова дала строгую основу для классификации и номенклатуры органических соединений по структурным элементам и по расположению атомов углерода в молекуле. Однако проблемы номенклатуры все же остаются достаточно сложными. Название каждого органического соединения должно содержать правильные названия функций (заместителей) и основного

скелета углеводорода, и должно быть таким, чтобы по названию можно было написать единственную правильную структурную формулу. К сожалению, задача создания идеальной номенклатуры осталась нерешенной до наших дней.

Стремление создать единую химическую номенклатуру для органических соединений возникло в 80-е годы XIX в. Это осуществилось в 1892 г. на международном съезде химиков в Женеве. Съезд утвердил правила номенклатуры органических соединений, которые были разработаны международной комиссией и представлены съезду. Эти правила вошли в органическую химию под названием *женевская номенклатура* или просто *официальная номенклатура*. Название «официальная» ей было дано потому, что существовали и в наши дни еще существуют номенклатура тривиальная и рациональная.

На основе женевской номенклатуры создан известный справочник Бейльштейна.

С ростом числа и типов органических соединений номенклатура все время осложняется и появляются новые предложения. Новый номенклатурный съезд химиков состоялся в 1930 г. в Льеже. Были приняты дополнительные правила, основанные на принципах удобства и краткости.

В последние десятилетия усовершенствованием номенклатуры органических соединений занимается Международный союз теоретической и прикладной химии — ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAK). Съезды ИЮПАК в 1957 и в 1965 гг. рекомендовали разработанную специальной комиссией номенклатуру, которая называется *номенклатурой ИЮПАК*. Эта номенклатура широко используется как в научной литературе, так и в учебниках. В этой книге использованы правила номенклатуры ИЮПАК *.

Материалы ИЮПАК публикуются на английском языке, поэтому при переводе на другие языки правила должны быть адаптированы к соответствующим языковым нормам. Но при этом должны быть сохранены принципы международных правил.

Правила ИЮПАК рекомендуют для образования названий несколько принципов. Первый из них — п р и н ц и п з а м е щ е н и я . На основе этого разработана заместительная номенклатура. Второй принцип — и с п о л ь з о в а н и е о д и н а к о в ы х ф у н к ц и й (характеристических групп) и у г л е в о д о р о д н ы х о с т а т к о в (заместителей, радикалов). Поэтому она называется радикально-функциональной номенклатурой.

Кроме этого, ИЮПАК разработана специальная номенклатура карбоциклических и гетероциклических соединений.

Приведем несколько основных правил заместительной номенклатуры.

* **Номенклатурные правила ИЮПАК по химии**. Т. 2. Органическая химия. М., ВИНИТИ, 1979; Т. 3. Органическая химия. Высокомолекулярные соединения. М., ВИНИТИ, 1983.

1. В основе названия лежит родоначальная структура (главная цепь ациклической молекулы, циклическая или гетероциклическая система).

2. Характеристические группы и заместители (структурные элементы) обозначаются префиксами и суффиксами.

3. Атомы родоначальной структуры нумеруются от 1 до n, эти номера называются локантами.

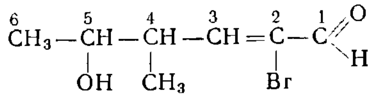
4. Характеристические группы подразделяются по старшинству, например группы

$$-COOH,\quad -SO_3H,\quad -COOR,\quad -CONH_2,\quad -C\equiv N,\quad -C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow H}\end{matrix},\quad >C=O,$$

$$-OH,\quad -SH,\quad -OOH,\quad -NH_2$$

перечислены в порядке уменьшающегося старшинства.

В название в качестве суффиксов включают обозначения двойных и тройных связей и главную (старшую) характеристическую группу, остальные характеристические группы называют в префиксах в алфавитном порядке. Нумерацию начинают с того конца углеродной цепи, к которому ближе расположена старшая характеристическая группа. Например:



2-бром-5-гидрокси-4-метил	гекс	ен-2-	аль
заместители и характеристические группы в алфавитном порядке	корень (главная цепь)	суффикс двойной связи	суффикс старшей группы

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Углеводороды

Глава I. АЛКАНЫ

Наиболее простыми органическими соединениями являются углеводороды, так как их молекулы содержат только углеродные и водородные атомы. Углеводороды различаются числом атомов углерода, наличием простых, двойных и тройных связей и последовательностью соединения углеродных атомов (цепь или цикл).

Углеводороды с открытой цепью, содержащие только простые ковалентные связи, называют *насыщенными углеводородами* или *парафинами*, по номенклатуре ИЮПАК — *алканами*.

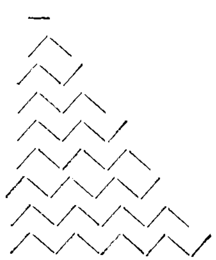
Самым простым алканом является метан CH_4. Другие алканы можно рассматривать как образованные из метана введением одной или более метиленовых групп CH_2 между углеродным и водородными атомами метана. Общая формула алканов C_nH_{2n+2}.

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Алканы могут иметь неразветвленную цепь углеродных атомов (нормальные алканы, *н*-алканы) и разветвленную (изоалканы, разветвленные алканы).

Если расположить *н*-алканы в ряд, в котором молекула каждого последующего алкана удлиняется на одну группу CH_2, получится ряд, называемый *гомологическим рядом*: первые члены ряда (C_1—C_4) имеют тривиальные названия. Названия остальных гомологов образованы от греческих и латинских числительных. Справа приведено сокращенное изображение формул:

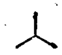
CH_4	метан
CH_3CH_3	этан
$CH_3CH_2CH_3$	пропан
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	бутан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	пентан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	гексан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	гептан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	октан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	нонан
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	декан



Начиная с бутана, возможна *изомерия* алканов. Изомерами называют соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но различающиеся порядком связей атомов или расположением атомов в пространстве. Изомеры, различающиеся последовательностью соединения атомов в молекуле, называют *структурными изомерами*. Например:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$ или 

```
        CH3
        |
CH3 — C — CH3    или
        |
        H
```



бутан; изобутан (2-метилпропан)

Число структурных изомеров алканов быстро растет с увеличением числа углеродных атомов. Так, пентан C_5H_{12} имеет три изомера, гептан C_7H_{16} — 9, октан C_8H_{18} — 18, декан $C_{10}H_{22}$ — 75, додекан $C_{12}H_{26}$ — 355, эйкозан $C_{20}H_{42}$ — 366 319, гектан $C_{100}H_{202}$ — около $5{,}921 \cdot 10^{40}$.

Число изомеров алканов еще увеличивается за счет возможных стереоизомеров (изомеров, различающихся только расположением атомов в пространстве). Начиная с C_7H_{16}, возможно существование хиральных молекул, которые образуют два энантиомера (см. Введ. 6.12). Так, из девяти гептанов два являются хиральными.

Номенклатура разветвленных алканов (ИЮПАК) основана на следующих правилах:

а) выбирают наиболее длинную неразветвленную цепь, название которой составляет основу (корень);

б) разветвления называют в качестве заместителей (групп, радикалов), при этом углеродные атомы неразветвленной цепи нумеруют по принципу наименьших локантов:

```
 1      2      3      4       5      6
CH3 — CH — CH — CH2 — CH — CH3
        |      |              |
       CH3    CH3            CH3
```

2, 3, 5-триметилгексан
(но не 2, 4, 5-триметилгексан)

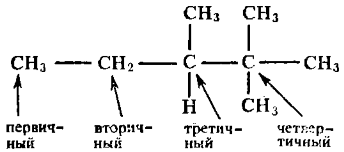
Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначается соответственно греческими числительными: ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.

Если в молекуле алкана имеются различные заместители (боковые цепи), отличающиеся числом углеродных атомов и степенью разветвления, то в названии алкана эти заместители перечисляют в порядке алфавита:

```
                             CH3
 1      2       3       4    |5      6        7        8       9
CH3 — CH — CH2 — CH — C — CH2 — CH2 — CH2 — CH3
        |              |     |
       CH3            CH2   CH
                       |    / \
                      CH3 CH3 CH3
```

5-изопропил-2,5-диметил-4-этилнонан

В зависимости от числа других углеродных атомов, с которыми непосредственно связан рассматриваемый углеродный атом молекулы, различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные углеродные атомы:



При отнятии от молекулы алкана одного водородного атома (формально) получаем о с т а т о к алкана: $R—H \xrightarrow{-H} R$.

Обычно его называют *алкильной группой* (алкильным заместителем), встречается также название *алкильный радикал*. Последнее название иногда путают с обозначением, относящимся к активным частицам — свободным алкильным радикалам.

Названия алкильных остатков (алкильных групп) образуют из названий соответствующих алканов замещением суффикса *-ан* на *-ил*:

$CH_3—$	метил
$CH_3CH_2—$	этил
$CH_3CH_2CH_2—$	пропил
$(CH_3)_2CH—$	изопропил (*втор*-пропил)
$CH_3CH_2CH_2CH_2—$	бутил
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—$	изобутил
$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—$	*втор*-бутил
$(CH_3)_3C—$	*трет*-бутил

Для названия разветвленных алкильных групп используют также нумерацию цепи:

$$\overset{4}{C}H_3—\overset{3}{C}H_2—\overset{2}{C}H(CH_3)—\overset{1}{C}H_2— \qquad \overset{5}{C}H_3—\overset{4}{C}H_2—\overset{3}{C}H(CH_3)—\overset{2}{C}H_2—\overset{1}{C}H_2—$$

2-метилбутил 3-метилпентил

Названия углеводородов лежат в основе не только названий алкильных остатков (алкильных групп), но и названий различных частиц, образующихся в реакциях,— ионов и свободных радикалов.

Имеются три возможности отщепления водорода от молекулы алкана.

1. При гомолитическом расщеплении связи С—Н образуется свободный алкильный радикал, частица с неспаренным электроном,

обычно называемая алкильным радикалом или алкилом. Например, $CH_3\cdot$ — метильный радикал, или метил:

$$R{:}H \longrightarrow R\cdot + H\cdot$$

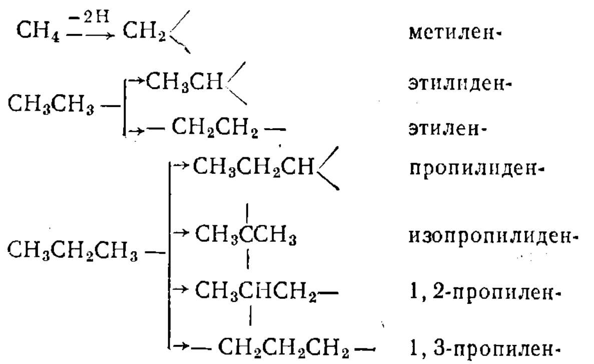
2. При гетеролитическом расщеплении связи С—Н может образоваться катион, а водород уходит в виде гидрид-иона. Образуется *карбокатион*, или *алкил-катион*, например CH_3^+ — метил-катион:

$$R{:}H \longrightarrow R^+ + H{:}^-$$

3. При гетеролитическом расщеплении связи С—Н может образоваться анион, а водород уходит в виде протона $R:H \rightarrow R:^- + H^+$. Образуется *карбанион*, или *алкил-анион*, алканид-ион, например $:CH_3^-$ — метил-анион.

Алкил-катионы являются очень сильными электрофильными реагентами, а алкил-анионы — очень сильными нуклеофильными реагентами.

При отнятии от молекулы алкана двух атомов водорода (формально) получают двухвалентные остатки. Их названия образуют, добавляя к названиям соответствующих одновалентных радикалов суффикс *-ен* или *-иден* (если обе свободные связи находятся у одного атома углерода):



Двухвалентным остаткам формально соответствуют встречающиеся в реакциях активные частицы — *бирадикалы* (частицы с двумя неспаренными электронами). Если оба электрона находятся у одного атома углерода, бирадикалы называются *карбенами*:

$:CH_2$	карбен, или метилен
$:CHCH_3$	метилкарбен, или этилиден
$:C(CH_3)_2$	диметилкарбен, или изопропилиден

2. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Нефть и природный газ. Главными источниками алканов являются нефть и природный газ, состоящий из метана с небольшой примесью этана, пропана и бутана. Из продуктов переработки нефти

получают различные смеси алканов. Фракционной перегонкой бензиновой фракции нефти можно получить индивидуальные алканы (см. гл. I.5).

2. Гидрирование угля. Гидрирование (обогащение водородом) каменного или бурого угля происходит под действием водорода только в присутствии катализатора (оксиды и сульфиды молибдена, вольфрама, никеля) и при высоких температурах (450—470 °С). Процесс проводят в специальных реакторах — автоклавах, выдерживающих давление до 30 МПа (300 атм). Уголь и катализатор растирают в тонкий порошок и суспендируют в органическом растворителе (продуктах переработки нефти). Смесь нагревают и в автоклав вводят водород (Ф. Бергиус, 1925). Этот процесс часто называют *методом сжижения угля*. В результате получают смесь различных алканов и циклоалканов, которые используются в качестве моторного топлива.

3. Метод Фишера — Тропша. Каталитическое гидрирование CO_2 и СО обычно дает метан. В качестве катализатора используют никель (П. Сабатье, И. Сандеран, 1902):

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow[Ni]{400\ °C} CH_4 + 2H_2O$$

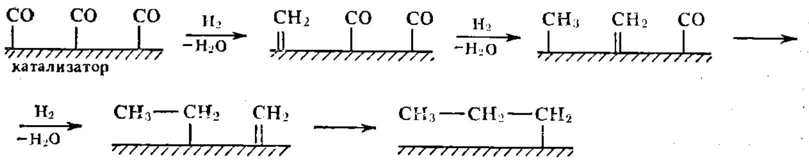
$$CO + 3H_2 \xrightarrow[Ni]{300\ °C} CH_4 + H_2O$$

Каталитическое гидрирование СО может протекать по-разному, в зависимости от применяемого катализатора и температуры. В присутствии катализатора, содержащего кобальт или железо, при температуре 180···300 °С смесь СО и H_2 реагирует с образованием алканов. В основном образуются алканы неразветвленные и с небольшой молекулярной массой (Ф. Фишер, X. Тропш, 1913—1926):

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[Co]{290\ °C} \text{Алканы}$$

В последующие годы метод был усовершенствован: изменены катализатор, температура реакции и давление (Ф. Фишер, X. Пихлер, 1936—1941).

В настоящее время методом Фишера — Тропша могут быть получены как моторные топлива, так и отдельные углеводороды (алканы, циклоалканы, арены). Механизм реакции сложен. В основе реакции лежит сорбция СО на поверхности катализатора, в результате чего на поверхности образуются карбонилы кобальта. Водород присоединяется к сорбированному оксиду углерода, образуя связанные с поверхностью катализатора карбен :CH_2 и метильный радикал ·CH_3. Карбен может внедряться по связи Со—CH_3, что приводит к росту углеродной цепи, как это показано на схеме:



В качестве побочных продуктов могут образоваться кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды).

4. Лабораторные методы получения. а) Реакция металлорганических соединений с водой. Соединения, содержащие связь металл — углерод, в большинстве случаев легко реагируют с водой, образуя углеводороды. Рассмотрим наиболее простой случай — реакцию карбидов:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

CaC_2, SrC_2 и BaC_2 в реакции с водой образуют ацетилен (см. гл. IV.2). Карбиды Fe_3C и Ni_3C в реакции с кислотами образуют смеси углеводородов. Механизм реакции рассмотрен в гл. X.А.

б) Реакция галогеналканов с натрием. Галогеналканы легко реагируют с натрием (еще легче с калием), образуя хлорид натрия и углеводород (А. Вюрц, 1855):

$$2R{-}Br + 2Na \longrightarrow R{-}R + 2Na^+Br^-$$
$$3R{-}Br + 3R'{-}Br + 6Na \longrightarrow R{-}R + R{-}R' + R'{-}R' + 6Na^+Br^-$$

Механизм реакции Вюрца изложен на с. 229.

в) Электролиз солей карбоновых кислот. При электролизе водных растворов солей карбоновых кислот на аноде выделяется CO_2 и образуются алканы. Реакцию открыл А. Кольбе в 1849 г.

В этой реакции (электросинтез Кольбе) анион карбоновой кислоты на аноде отдает электрон (окисляется), образуя свободный радикал, который разлагается на CO_2 и свободный алкильный радикал:

$$2RCOO^- - 2e^- \longrightarrow 2R{-}C{\overset{O}{\underset{O\bullet}{\lessgtr}}} \longrightarrow 2R\cdot + 2CO_2$$

Алкильные радикалы связаны с поверхностью анода и там димеризуются:

$$2R\cdot \longrightarrow R{-}R$$

г) Декарбоксилирование карбоновых кислот. При нагревании солей карбоновых кислот в присутствии щелочей при температуре 250—300 °С происходит разложение и выделяется алкан:

$$R{-}COO^-Na^+ + NaOH \xrightarrow{t°} R{-}H + Na_2CO_3$$

В этой реакции образуется также CO_2, который связывается щелочью. Отщепление от молекулы CO_2 называется декарбоксилированием. Реакция используется обычно для получения низших алканов — метана, этана.

д) Реакции гидрирования и восстановления органических соединений. Алканы получаются при каталитическом гидрировании алкенов (см. гл. II.4)

и алкинов (см. гл. IV.4), например:

$$RCH=CH_2 \xrightarrow{H_2/Ni} RCH_2CH_3$$

Восстановление галогенуглеводородов (гл. VII.4.1), альдегидов и кетонов (гл. XXVIIA.3) также приводит к алканам.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Алканы представляют собой бесцветные вещества, в обычных условиях газообразные или жидкие. Алканы с большим числом углеродных атомов являются твердыми веществами. Многие жидкие алканы имеют слабый характерный «бензиновый» запах. Алканы намного легче воды.

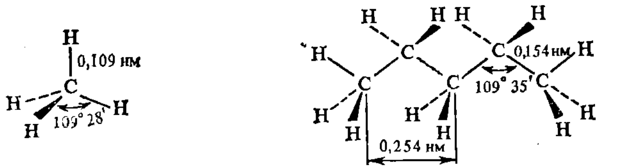
Для разветвленных алканов характерна более низкая температура кипения (табл. 7), чем для *н*-алканов с таким же числом углеродных атомов. Наоборот, температура плавления выше у сильно разветвленных алканов, особенно у соединений с шарообразной структурой молекулы (например, 2,2-диметилпропан, 2,2,3,3-тетраметилбутан).

Таблица 7. **Температура плавления, кипения и плотности некоторых алканов**

Алкан	Т. пл., °С	Т. кип.,°С	d_4^{20}
CH_4	—182,5	—161,6	0,436 (при —170°С)
CH_3CH_3	—183,3	—88,6	0,561 (при —100°С)
$CH_3CH_2CH_3$	—187,7	—42,1	0,501 (под давл.)
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	—138,4	—0,5	0,573 (при —25°С)
CH_3CHCH_3 | CH_3	—159,6	—11,7	0,551 (при —25°С)
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	—129,7	36,1	0,626
$CH_3CHCH_2CH_3$ | CH_3	—159,9	27,8	0,620
CH_3 | $CH_3—C—CH_3$ | CH_3	—16,6	9,5	0,591 (под давл.)
н-C_6H_{14}	—94,0	68,7	0,660
н-C_8H_{18}	—56,8	125,7	0,702
н-$C_{10}H_{22}$	—29,7	174,0	0,730

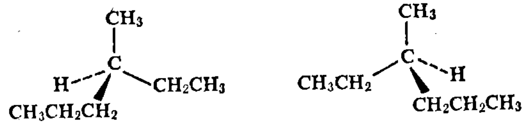
О пространственном строении алканов можно судить по данным рентгеноструктурного анализа и электронографии. Молекула метана представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся водородные атомы. Соответствующие углы между связями являются тетраэдрическими и равны 109°28′. Молекулы *н*-алканов с большим числом углеродных атомов имеют зигзагообразное строение, при

этом углеродные атомы находятся, с небольшими отклонениями, в одной плоскости:



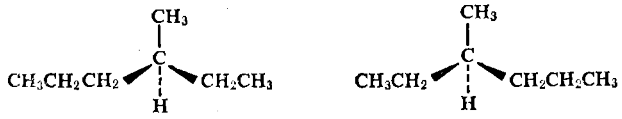
Выше приведена *конфигурация* молекул алканов. Конфигурацией называют расположение в пространстве атомов молекулы определенной структуры без учета различий, возникающих только после вращения вокруг одной или нескольких ординарных связей.

Алканы могут быть хиральными (см. Введ. 6.12), например 3-метилгексан содержит асимметрический атом углерода с четырьмя различными заместителями:



энантиомеры (зеркальные изомеры)

Те же соединения при рассмотрении в направлении связи С—Н:



S-3-метилгексан *R*-3-метилгексан

Каждый энантиомер имеет свою *абсолютную конфигурацию* молекулы, т. е. пространственное расположение заместителей вокруг хирального элемента. Имеется специальная система обозначения абсолютных конфигураций энантиомеров, R, S-номенклатура, которая рассмотрена в гл. VII.3.

В углеводородах вокруг связей С—С легко происходит вращение, поэтому существуют различные формы молекулы, отличающиеся расположением атомов в пространстве, т. е. различие конформации. *Конформациями молекулы определенной конфигурации называются состояния молекулы с различным расположением ее атомов в пространстве, возникающие в результате вращения вокруг связей.* Конформации различаются между собой стабильностью. Более стабильные конформации, которые фиксируются физико-химическими методами, называются *конформерами*. Конформер — это молекула в конформации, в которую ее атомы самопроизвольно возвращаются после небольших сдвигов. Наиболее стабильными конформациями являются те, в которых межатомное отталкивание наименьшее. Их называют *заторможенными конформациями*. Наоборот, конформации, где атомы располагаются близко (в случае алканов атомы водо-

рода), являются нестабильными и называются *заслоненными* (рис. 48). Фактически различные конформации находятся в динамическом равновесии, и возможность перехода одной заторможенной конформации в другую через заслоненную конформацию определяется *барьером вращения*. Определение структуры и состава конформеров и энергий вращения является задачами *конформационного анализа*.

Для изображения процесса вращения по связи С—С очень удобно пользоваться двумерными изображениями соединений, которые предложил М. Ньюмен (1955). Так называемые *проекции Ньюмена*

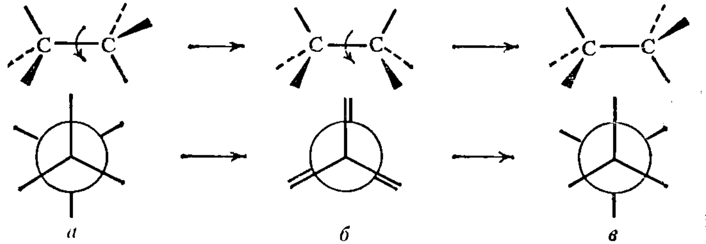


Рис. 48. Вращение в молекуле этана:

вверху — боковые проекции; внизу — проекции Ньюмена; *а, в* — заторможенные конформации; *б* — заслоненная конформация (барьер вращения 12,57 кДж/моль)

получают, рассматривая соединение вдоль соответствующей связи С—С. Фронтальный атом углерода изображают точкой пересечения его связей, а тыльный атом углерода — окружностью. Вращение в молекуле этана изображено на рис. 48 при помощи боковых проекций с клиновидными и пунктирными связями и формул Ньюмена. Барьер вращения в молекуле этана равен 12,57 кДж/моль (3 ккал/моль).

Установление тетраэдрического строения молекулы метана с четырьмя одинаковыми связями С—Н привело к гипотезе о sp^3-гибридизации углеродного атома. Четыре связи С—Н являются σ-связями, которые образуются при взаимодействии sp^3-гибридных орбиталей углеродного атома и 1*s*-орбиталей четырех водородных атомов.

В молекулах алканов с несколькими углеродными атомами имеются не только σ-связи С—Н, но и σ-связи С—С. Взаимодействие между связями С—С и С—Н является минимальным, валентные электроны локализованы в определенных связях. Но увеличение числа σ-связей в молекуле алкана все-таки изменяет свойства. Одним из наиболее чувствительных критериев свойств электронной системы молекулы является энергия ионизации (ЭИ). Увеличение числа σ-связей увеличивает электронодонорные свойства алканов (понижает ЭИ). Энергия ионизации алканов:

Алкан	Метан	Этан	Бутан	Гексан
ЭИ, эВ	12,5	11,6	10,5	10,3

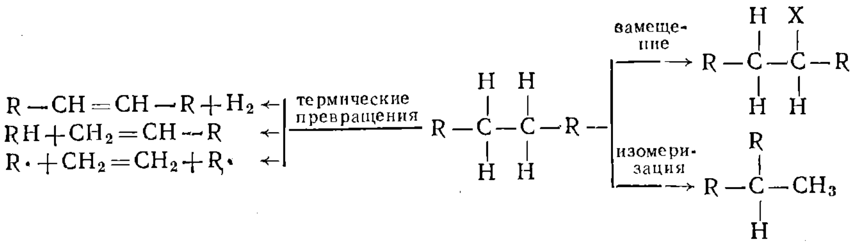
Алканы обладают очень слабыми электронодонорными свойствами.

В молекулах алканов имеются только σ-связи, следовательно, отрыв электрона затруднен, возбуждение молекулы (электронные переходы σ→σ*) требует большой энергии. Алканы поглощают только в вакуум-ультрафиолетовой области (125—140 нм), поэтому жидкие алканы являются очень подходящими растворителями для снятия электронных спектров поглощения или испускания различных веществ.

В колебательных спектрах (инфракрасные спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния) для алканов характерно поглощение в интервалах 2800—2960 $см^{-1}$ (3,75—3,38 μ) (валентные колебания связей С—Н) и 1360—1480 $см^{-1}$ (7,35—6,75 μ) (деформационные колебания связей групп CH_2 и CH_3). ПМР-спектры алканов сложны и трудно расшифровываются, так как химические сдвиги различным образом расположенных протонов имеют близкие значения (0,5—2 м. д.).

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Начальное название алканов «парафины» говорит об инертности этих соединений в химических реакциях (от лат. parum — мало, affinis — находящийся в сродстве). Действительно, алканы не взаимодействуют с обычными кислотами и щелочами, окислителями. Но фактически алканы в определенных условиях не так уж инертны. Легко осуществляются реакции с активными свободными радикалами, превращения в условиях высоких температур или в присутствии катализаторов, в том числе сверхсильных кислот. Ниже приведена простая схема реакций алканов:



1. Реакции замещения водородных атомов алканов при взаимодействии с активными свободными радикалами. Гомолитические реакции алканов должны быть инициированы активными свободными радикалами. Это достигается в основном фотохимическим, термическим или каталитическим путем.

а) Галогенирование алканов. Алканы очень активно взаимодействуют с фтором, реакция с хлором происходит при освещении. Взаимодействие с бромом осуществляется только при освещении и нагревании. Иод с алканами не реагирует (гл. VII.2.1).

С хлором алканы (метан, этан, пропан и др.) при обычной температуре и в темноте не реагируют. Напротив, при освещении солнечным светом или еще лучше УФ-лучами начинается бурная реакция, иногда заканчивающаяся взрывом. В такой реакции из метана образуются хлорированные метаны с различным числом атомов хлора:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl$$

Под действием света молекулы хлора активируются и распадаются на свободные радикалы Cl·. Атомы хлора обладают большим сродством к электрону и способны отрывать атом водорода от алкана с образованием свободного алкильного радикала. Алкильный радикал, в свою очередь, реагирует с молекулой хлора, отрывает атом хлора и образует хлоралкан. В реакционной среде опять образуется атом хлора:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$
$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

На каждой ступени реакции генерируется свободный радикал, который служит продолжателем реакции. Такие реакции называются *цепными реакциями*. После инициирования реакции возникает цепной процесс, который прекращается только после исчезновения всех активных свободных радикалов. Цепи «обрываются» в результате рекомбинации (димеризации) свободных радикалов ($R\cdot + Cl\cdot \rightarrow R{-}Cl$, $R\cdot + R\cdot \rightarrow R{-}R$).

В реакции метана с хлором могут образоваться также ди-, три и тетрахлорметаны:

$$Cl\cdot + CH_3Cl \xrightarrow{h\nu} \cdot CH_2Cl + HCl$$
$$\cdot CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + CH_2Cl_2 \longrightarrow \cdot CHCl_2 + HCl$$
$$\cdot CHCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + Cl\cdot$$

Подобные реакции хлорирования происходят также с этаном, пропаном, бутаном и другими алканами. В этих реакциях обычно образуются смеси изомерных хлоралканов.

Необходимо отметить, что активность алканов в реакциях галогенирования растет с увеличением числа углеродных атомов в цепи *н*-алкана. Это симбатно увеличению электронодонорных свойств алканов (уменьшению ЭИ).

б) С у л ь ф о х л о р и р о в а н и е а л к а н о в. Алканы RH реагируют с SO_2 и Cl_2 под действием УФ-света, при этом образуются хлорангидриды алкансульфоновых кислот RSO_2Cl. Под действием УФ-лучей образуются атомы хлора и свободные алкильные радикалы. Последние взаимодействуют с SO_2:

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot$$
$$RH + \cdot Cl \longrightarrow R\cdot + HCl$$
$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\cdot$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\cdot + Cl_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-Cl + Cl\cdot$$

Хлорангидриды алкансульфоновых кислот широко используются в производстве моющих средств (гл. XVIII.4).

в) С у л ь ф о о к и с л е н и е а л к а н о в. Алканы RH реагируют с SO_2 в присутствии O_2 при УФ-облучении, при этом образуются алкансульфоновые кислоты RSO_3H. Для осуществления реакции необходимо непрерывное освещение, так как только в результате этого воздействия из алканов генерируются свободные радикалы. Далее свободные алкильные радикалы реагируют с SO_2 и O_2:

$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\cdot$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\cdot + O_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-O\cdot$$
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-O\cdot + R-H \longrightarrow \underset{\text{алканпероксисульфоновая кислота}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-OH} + R\cdot$$

Алканпероксисульфоновая кислота легко распадается с образованием новых свободных радикалов:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-OH + 2R-H \longrightarrow 2R\cdot + R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OH + H_2O$$

Конечным продуктом реакции сульфоокисления является алкансульфоновая кислота.

г) Н и т р о в а н и е а л к а н о в. При взаимодействии алканов с разбавленной азотной кислотой или оксидами азота при нагревании происходит замещение водородных атомов нитрогруппой

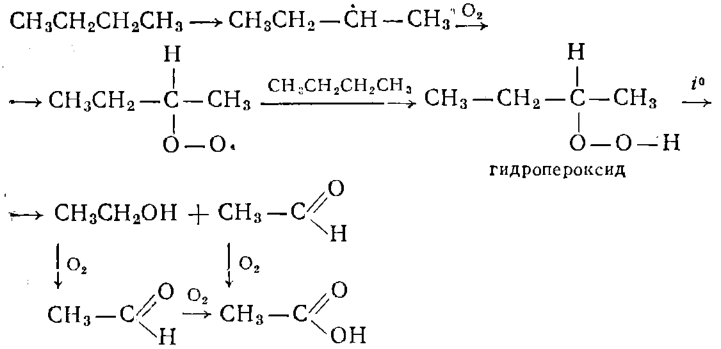
и образуются нитроалканы (метод Коновалова):

$$R-H \xrightarrow[t^\circ]{HNO_3;\ NO_2} R-NO_2$$

Более подробно механизм образования нитроалканов описан в гл. XXI.A.1.

д) Реакции алканов с кислородом. В присутствии кислорода алканы легко сгорают с образованием CO_2 и H_2O и выделением большого количества теплоты (46 000—50 000 кДж/кг). Смеси газообразных алканов с воздухом или кислородом взрывоопасны.

Окислением алканов в газообразной или жидкой фазе воздухом или кислородом в присутствии катализаторов могут быть получены продукты частичного окисления, в основном карбоновые кислоты. Промежуточными продуктами в реакции окисления алканов являются свободные алкильные радикалы и пероксисоединения. Ниже приведена схема окисления бутана до уксусной кислоты:



Промежуточными продуктами являются спирты и альдегиды.

При окислении других алканов (C_{10}—C_{20}) можно получить как спирты, так и карбоновые кислоты с большим числом углеродных атомов в цепи (высшие спирты и высшие кислоты). Эта реакция используется в промышленности.

2. Термические превращения алканов. При температуре выше 500 °C алканы становятся нестабильными и распадаются с выделением водорода и образованием углеводородов с более низкой молекулярной массой. Присутствие катализаторов уменьшает температуру распада. В этих реакциях происходит гомолитический разрыв связей С—Н и С—С. Термические превращения алканов называются *крекингом*. Известны термический крекинг и каталитический крекинг, которые широко применяются в промышленности.

Труднее всего превращается метан:

$$CH_4 \xrightarrow{800-1000^\circ C} HC{\equiv}CH + H_2C{=}CH_2 + H_2$$

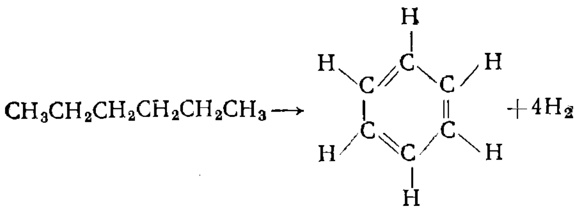
Этан дегидрируется при более низких температурах:

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow{575-650\ ^\circ C} HC{\equiv}CH + H_2C{=}CH_2 + H_2$$

Алканы с более длинной углеродной цепью образуют ненасыщенные углеводороды или распадаются на углеводороды с меньшей молекулярной массой:

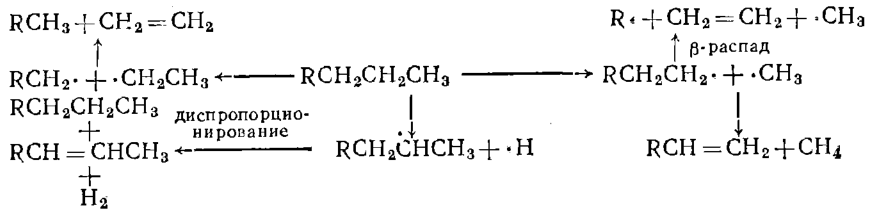
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{t^\circ} CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{t^\circ} CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_3$$

н-Алканы с шестью или более углеродными атомами в присутствии катализатора способны к циклизации и образованию бензола и его производных (гл. VI.A.2):



Эта реакция называется ароматизацией или дегидроциклизацией алканов.

Термические некаталитические и каталитические превращения алканов осуществляются по свободнорадикальному механизму. При этом происходит разрыв как С—Н-, так и С—С-связей, образующиеся свободные алкильные радикалы участвуют в различных дальнейших реакциях. Ниже приведены некоторые из возможных превращений алкана $RCH_2CH_2CH_3$:



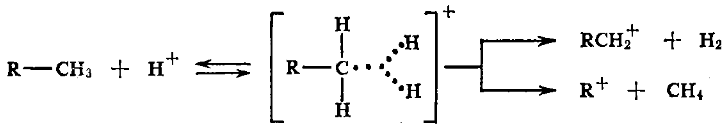
3. Изомеризация алканов. Под действием сильных электрофильных реагентов (кислот Льюиса) *н*-алканы частично превращаются в изоалканы, а изоалканы — в *н*-алканы. Образуется равновесная смесь: *н*-Алкан $\underset{}{\overset{\text{Кислота}}{\rightleftarrows}}$ Изоалкан

В качестве электрофильного реагента могут быть использованы $AlCl_3$ или $AlBr_3$ при повышенной температуре. Наиболее перспективно применение очень сильных кислот, так называемых сверхкислот (BF_3+HF, SbF_5+HF, SbF_5+FSO_3H), которые имеют необычно высокую активность протона. Эти кислоты изомеризуют алканы уже при обычных температурах.

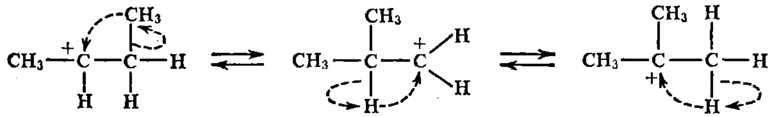
Изомеризация алканов возможна начиная с бутана. Чем больше углеродных атомов в молекуле алкана, тем легче идет изомеризация. Это объясняется понижением энергии ионизации таких алканов, что облегчает взаимодействие с электрофильным реагентом.

Алканы обладают очень низким сродством к протону, что объясняется присутствием только насыщенных связей (σ-связей) и отсутствием атомов с неподеленными электронными парами.

При взаимодействии алкана со сверхкислотой образуются карбокатионы, способные к внутримолекулярным перегруппировкам. Первичным продуктом является протонированный алкан (ион алканония). Где присоединяется протон, неизвестно. Предполагают, что атом углерода и два атома водорода образуют трехцентровую двухэлектронную связь. Ион алканония распадается с отщеплением молекулы водорода или метана и образованием карбокатиона:



Перегруппировку можно показать на примере *втор*-бутил- и *трет*-бутилкатионов:



Большей стабильностью обладают третичные карбокатионы, поэтому процесс перегруппировки в основном направлен на образование разветвленных алканов.

Изомеризация алканов в присутствии сверхкислот может найти практическое применение в промышленности для производства высококачественного моторного топлива.

4. О реакционной способности алканов в зависимости от их строения и активности реагента и о стабильности свободных алкильных радикалов. Реакционная способность алканов, начиная с метана, при переходе на неразветвленные и особенно разветвленные алканы увеличивается. Это относится в одинаковой мере к реакциям радикального замещения, реакциям дегидрирования, крекинга и превращениям в присутствии сверхкислот. Это может быть объяснено, с одной стороны, некоторым усилением электронодонорных свойств при увеличении числа σ-связей (см. гл. I.3), а с другой — уменьшением энергии диссоциации связей С—Н и С—С при увеличении длины цепи и ее разветвленности. Изменение энергии связей С—С при изменении строения приведены во Введ. 6.2, а изменение энергий диссоциации связей С—Н — в табл. 8.

Таблица 8. Энергия диссоциации некоторых связей С — Н

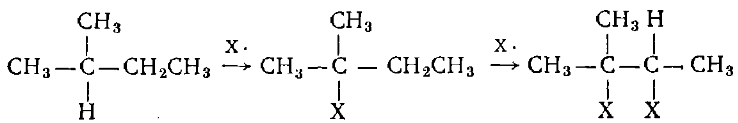
Реакция диссоциации	ΔН (усредненные значения)	
	кДж/моль	ккал/моль
$CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + H\cdot$	425	102
$CH_3CH_3 \rightarrow CH_3CH_2\cdot + H\cdot$	406	97
$CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3\dot{C}HCH_3 + H\cdot$	395	94
$CH_3CH(CH_3)CH_3 \rightarrow CH_3\dot{C}(CH_3)CH_3 + H\cdot$	375	90

В реакциях радикального замещения и термического расщепления промежуточными частицами являются свободные алкильные радикалы, стабильность которых может быть охарактеризована энергией диссоциации С—Н-связи: $R—H \rightarrow R\cdot + H\cdot$.

Из данных табл. 8 вытекает, что наименьшую стабильность имеют свободные радикалы $CH_3\cdot$ и $CH_3CH_2\cdot$. Среднее время жизни их не превышает $10^{-3}...10^{-1}$ с. Разветвленные свободные радикалы более стабильны, что объясняется пространственными эффектами и небольшой делокализацией неспаренного электрона. При этом третичные радикалы стабильнее вторичных.

Таким образом, реакции со свободнорадикальным механизмом должны протекать преимущественно у третичного углеродного атома алкана или у вторичного, т. е. реакции могут быть *региоселективными*. Региоселективной называется реакция, в которой химические изменения происходят преимущественно в одной из нескольких возможных положений в молекуле.

Например, при региоселективной реакции должна соблюдаться последовательность замещения:



В реакциях алканов строго это не соблюдается. Региоселективность (избирательность) зависит от активности реагента и скорости реакции. Чем активнее реагент и больше скорость реакции, тем меньше региоселективность. Так, при фторировании (гл. VII.2.1) получаются полифторпроизводные. Реакция бромирования более региоселективна, чем хлорирование.

5. ПРИМЕНЕНИЕ АЛКАНОВ

Алканы являются не только простым и относительно дешевым топливом, но и исходным сырьем для крупнотоннажного производства.

Полученные из нефти смеси алканов и других углеводородов применяются в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания и реактивных двигателей.

При разгонке нефти получают несколько фракций: бензин (т. кип. 40...180 °С, углеводороды C_6—C_{10}), керосин (т. кип. 180...230 °С, углеводороды C_{11} и C_{12}), дизельное топливо (т. кип. 230...305 °С, углеводороды C_{13}—C_{17}). Остается мазут, из которого перегонкой под уменьшенным давлением или с водяным паром получают соляровое масло (углеводороды C_{18}—C_{25}), смазочные масла (углеводороды C_{28}—C_{38}), вазелин, твердый парафин.

Высшие фракции разгонки нефти подвергают крекингу для получения высокосортных бензинов. Кроме того, получаются алкены — этилен, пропен, бутены — важнейшее сырье для химической промышленности.

Метан — бесцветный газ без запаха, слабо растворим в воде (около 50 мл или 0,033 г в 100 г воды) при 20 °С. Встречается в природе как болотный газ, рудничный газ. Наибольшее содержание

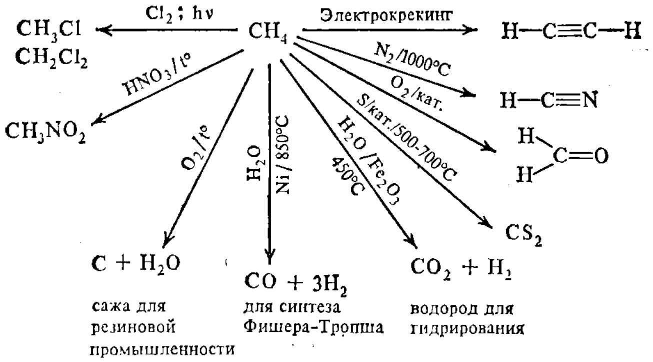


Рис. 49. Схема превращений метана

метана в природном газе (60. . .99%). Значительные количества метана образуются при сухой перегонке каменного угля, в процессах гидрирования угля.

Метан широко используется в качестве топлива с большой теплотворностью (50 000 кДж/кг). С воздухом образует опасные взрывчатые смеси. Метан служит важным сырьем для химической промышленности. Главные превращения метана показаны на схеме (рис. 49).

Глава II

АЛКЕНЫ

При отнятии от молекулы алкана двух водородных атомов образуются углеводороды другого типа с общей формулой C_nH_{2n}. Самым простым из этих углеводородов должен бы быть CH_2. Такого углеводорода получить не удалось. Позже было показано, что это соединение является нестабильным, ведет себя как активный бирадикал (частица с двумя неспаренными электронами), который был назван *карбеном*.

Простейшим алкеном является *этилен* C_2H_4. В его структурной формуле между углеродными атомами пишется двойная связь:

$$H_2C\colon + \colon CH_2 \longrightarrow H_2C{=}CH_2$$

Углеводороды C_nH_{2n} рассматривают как производные этилена. Исторически первое название этих алифатических углеводородов

с двойной связью было *олефины* («маслообразующие», так как при взаимодействии с хлором и бромом образовывали маслянистые жидкости). Называют их и ненасыщенными углеводородами, так как они способны присоединять различные реагенты.

В то же время формуле C_nH_{2n} соответствуют и углеводороды циклического строения — *циклоалканы*, обладающие совершенно другими свойствами.

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

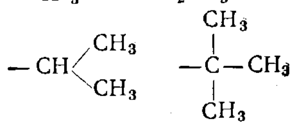
По номенклатуре ИЮПАК углеводороды C_nH_{2n} с одной двойной связью называют *алкенами*. Названия алкенов образуют от названий соответствующих алканов, заменяя суффикс *-ан* на *-ен*. Суффикс *-ен* обозначает присутствие двойной связи в цепи углеродных атомов. Для образования названия алкена выбирают самую длинную цепь, в которой находится двойная связь, и углеродные атомы нумеруют таким образом, чтобы двойная связь получила наименьшую цифру. Эту цифру принято ставить после суффикса *-ен* (допускается и перед названием главной цепи).

В табл. 9 приведены структурные формулы и названия первых представителей гомологического ряда алкенов.

Число структурных изомеров у алкенов больше, чем у алканов, так как одновременно с изомерией, обусловленной разветвлением цепи, возможна изомерия положения двойной связи. Кроме того, для алкенов характерна пространственная (геометрическая) изомерия; например, существуют *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2. Так как свободного вращения по двойной связи алкена в обычных условиях не происходит, метильные группы в бутене-2 могут быть фиксированы по одной стороне двойной связи (*цис*-изомер) или по противоположным сторонам (*транс*-изомер). Для обозначения геометрических изомеров предложены также буквенные обозначения: *Z* для *цис-* (от нем. *zusammen* — вместе) и *E* для *транс-* изомера (от нем. *entgegen* — напротив).

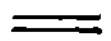
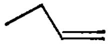
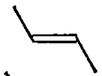
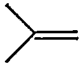
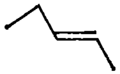
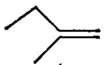
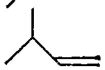
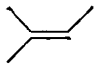
Если у двойной связи имеется три или четыре различных углеводородных или других заместителя, то обозначения *Z* и *E* выбирают по пространственному расположению двух самых старших групп. Старшинство углеводородных заместителей увеличивается в ряду

$-CH_3$ $\quad -CH_2CH_3$ $\quad -CH_2CH_2CH_3$ $\quad -CH_2CH_2CH_2R$



Правила старшинства различных заместителей и характеристических групп изложены в гл. VII.3. Чтобы отнести изомер к *Z*- или *E*-ряду, необходимо среди четырех заместителей у двойной связи найти два самых старших. Если оба старших заместителя расположены по одну сторону плоскости, в которой лежит двойная связь,

Таблица 9. **Простейшие представители алкенов**

Формула		Номенклатура	Сокращенное изображение формулы
общая	структурная		
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	Этилен («этен» применяют иногда для образования названий производных и остатков)	
C_3H_6	$CH_3CH=CH_2$	Пропен (применяется также «пропилен»)	
C_4H_8	$CH_3CH_2CH=CH_2$	Бутен-1	
	$CH_3CH=CHCH_3$	Бутен-2, *цис-* (или *Z*)	
		транс- (или *E*)	
	$CH_3-\underset{\mid}{C}=CH_2$ CH_3	2-Метилпропен-1 (применяется также «изобутилен»)	
C_5H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	Пентен-1	
	$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	Пентен-2, *цис-* (или *Z*)	
		транс- (или *E*)	
	$CH_3CH_2\underset{\mid}{C}=CH_2$ CH_3	2-Метилбутен-1	
	$\overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}H\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2$ CH_3 (при C-3)	3-Метилбутен-1	
	$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}=\overset{3}{C}H\overset{4}{C}H_3$ CH_3 (при C-2)	2-Метилбутен-2	

изомер относят к *Z*-ряду, в противном случае к *E*-ряду. Например:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_2CH_3 \\ & C=C & \\ CH_3CH_2 & & CH_2CH_2CH_3 \end{matrix}$$

Z-3-метил-4-этилгептен-3

Названия остатков алкенов (алкенильных групп) образуют присоединением к названию алкена суффикса *-ил*. Некоторые остатки

алкенов сохраняют тривиальные названия:

$CH_2=CH-$ этенил или винил

$\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H\overset{1}{C}H_2-$ пропенил-2 или аллил

$\overset{2}{C}H_2=\overset{1}{C}(CH_3)-$ 1-метилэтенил или изопропенил

$\overset{3}{C}H_3\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H-$ пропенил-1

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Реакции получения алкенов основываются на отщеплении атомов или атомных группировок от алканов и их производных. Меньше применяются реакции, в которых алкены образуются из соединений с тройной связью или несколькими двойными связями, и реакции конденсации.

Легко установить взаимосвязь между алканами и их производными и алкенами, с одной стороны, и более ненасыщенными производными и алкенами — с другой, как это изображено на схеме:

$$\left.\begin{matrix} RCH_2CH_2R \xrightarrow{-H_2} \\ \downarrow \\ RCH(X)CH_2R \xrightarrow{-HX} \end{matrix}\right| \longrightarrow RCH=CHR \longleftarrow \left|\begin{matrix} \xleftarrow{H_2} RC\equiv CR \\ \xleftarrow{-XYZ} RC(=X)H + Y{-}Z{-}CR(H) \end{matrix}\right.$$

1. Дегидрирование и крекинг алканов (промышленный метод). Алкены получают отщеплением двух атомов водорода от молекулы алкана:

$$RCH_2CH_2R \xrightarrow{-H_2} RCH=CHR$$

Эти реакции идут при повышенной температуре и в присутствии катализаторов (оксидов различных металлов), например:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[450\,°C]{Cr_2O_3} CH_3CH=CHCH_3+H_2$$

При температурах около 600 °С дегидрирование идет дальше и образуется бутадиен-1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$.

При более высоких температурах происходит также разрыв связей С—С и получаются смеси различных алканов и алкенов, у которых молекулярная масса меньше, чем у исходного алкана (крекинг).

2. Отщепление воды от спиртов. С давних времен спирты (алканолы) служат исходным сырьем для получения алкенов:

$$RCH_2CH_2OH \longrightarrow RCH=CH_2+H_2O$$

Отщепление воды достигается различными способами:

а) при нагревании в присутствии сильных кислот, например H_2SO_4:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[t°]{H_2SO_4} CH_2=CH_2+H_2O$$

Это обычный лабораторный способ получения этилена. Механизм реакции рассмотрен в гл. XIV.A.4.

б) при повышенной температуре на катализаторе, обычно на Al_2O_3:

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[300-350\,^\circ C]{Al_2O_3} CH_3CH=CH_2+H_2O$$

Каталитический способ применяется в промышленности, например для получения этилена (см. гл. II.5).

3. Отщепление галогенводорода или галогена от галогеналканов. Алкены образуются при воздействии на галогеналканы концентрированных растворов щелочей. Побочным продуктом являются спирты. В более разбавленных растворах щелочей спирты являются основным продуктом реакции

$$RCH_2CH_2Br+Na^+OH^- \longrightarrow RCH=CH_2(+RCH_2CH_2OH)+Na^+Br^-+H_2O$$

Механизм этой реакции рассмотрен в гл. VII.4.5.

Отщепление галогенводорода возможно также термически:

$$RCH_2CH_2Cl \xrightarrow{t^\circ} RCH=CH_2+HCl$$

Алкены образуются также при обработке дигалогеналканов цинком:

$$\underset{\displaystyle\;\;Br}{R-CH}-\underset{\displaystyle Br}{CH}-R+Zn \longrightarrow RCH=CHR+ZnBr_2$$

4. Гидрирование диенов и алкинов. При использовании селективных катализаторов гидрирования удается гидрировать диены и алкины до алкенов:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3-CH=CH-CH_3$$

$$R-C\equiv C-R \xrightarrow[Pd/PbCO_3]{H_2} R-CH=CH-R$$

5. Реакции конденсации. Алкены и их производные получают при взаимодействии двух соединений с активными группами (например, карбонильной, метиленовой и др.). Общая схема реакции:

$$(R)(R^1)C=X+(Y)(Z)C(R^2)(R^3) \longrightarrow (R)(R^1)C=C(R^2)(R^3)+XYZ$$

Примеры реакции конденсации приведены на с. 278, 447, 458, 559.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Первые представители гомологического ряда алкенов (C_2—C_4) при обычных температурах представляют собой газы, следующие члены ряда — бесцветные жидкости или кристаллические вещества. Этилен и пропен имеют слабый запах. При увеличении числа углеродных атомов и разветвлении цепи запах становится едким, раздражающим слизистую оболочку.

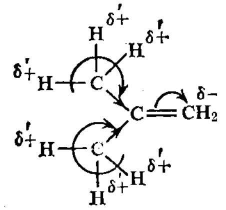
Плотность алкенов выше по сравнению с алканами с тем же числом углеродных атомов, больше также коэффициент преломления света и молекулярная рефракция (см. гл. II.5). Значительно различается рефракция связей, например: $R_{C-C}=1{,}296$, но $R_{C=C}=4{,}17$, что свидетельствует о большей поляризуемости двойной связи.

Термохимическая энергия двойной связи $E_{C=C}=615$ кДж/моль (147 ккал/моль), что больше, чем энергия простой (ординарной) связи $E_{C-C}=344$ кДж/моль (82 ккал/моль), но меньше, чем сумма энергий двух ординарных связей. Это означает, что одна из связей двойной связи может быть разорвана легче, чем связь С—С.

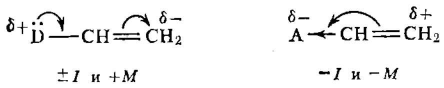
Дипольный момент этилена равен нулю, соединение неполярно. Но симметрично замещенные алкены обладают небольшим дипольным моментом, их молекулы полярны, например:

$$(CH_3)_2C=CH_2 \quad \mu=1{,}64\cdot10^{-30}\ \text{Кл}\cdot\text{м}\ (0{,}49D).$$

Это означает, что метильные группы изменяют распределение электронной плотности в двойной связи. Метильная группа действует как электронодонорная группа и проявляет свой донорный индуктивный эффект ($+I$). Обсуждается также своеобразное взаимодействие σ-электронов связей С—Н с π-электронами двойной связи — так называемый *эффект сверхсопряжения* (σ, π-сопряжения):

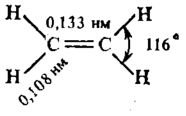


Поляризацию двойной связи под действием электронодонорного ($\ddot{D}$) или электроноакцепторного (A) заместителя в общем виде можно изобразить (см. Введ. 5):



Введение алкильных групп у двойной связи термодинамически стабилизирует молекулу алкена. Это следует из значений стандартной энтальпии (теплот) сгорания $\Delta H_{сг}$ (см. Введ. 6) алкенов и теплот гидрирования (см. гл. II.4). Чем меньше теплота сгорания соединений одинакового состава, тем стабильнее соединение. Например, для $CH_2=CHCH_2CH_3$ $\Delta H_{сг}=-2719$ кДж/моль, а для *транс*-$CH_3CH=CHCH_3$ $\Delta H_{сг}=-2707$ кДж/моль. Аналогично уменьшаются теплоты гидрирования.

Электронографическое изучение этилена показало, что геометрия молекулы резко отличается от пространственного строения алканов.



этилен

Молекула этилена плоская, углы между связями близки к 120° (тригональные углы); связь C=C намного короче связи C—C (0,154 нм).

Для объяснения строения молекулы этилена и других алкенов используют гипотезу о sp^2-гибридизации атома углерода. Углеродный атом в этилене образует три σ-связи с использованием трех sp^2-гибридных орбиталей и одну π-связь за счет перекрывания *p*-орбиталей (рис. 50).

Поворот по связи C=C в алкенах значительно затруднен, так как он вызовет разрушение π-орбитали, а это требует затраты энер-

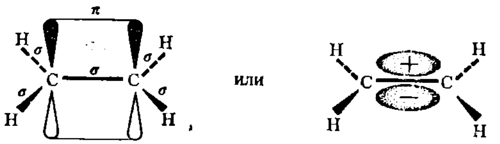


Рис. 50. Типы связей в молекуле этилена

гии. Этим объясняется существование стабильных *цис*- и *транс*-изомеров, которые переходят друг в друга только при высокой температуре или при УФ-облучении.

Наличие особой связи — π-связи — объясняет такие свойства алкенов, как повышенная рефракция, пониженная энергия одной связи, легкая поляризуемость. Электроны π-орбитали находятся дальше от атомных ядер, поэтому они более подвижны, энергия π-орбиталей меньше, чем энергия σ-орбиталей. Отрыв электрона от π-орбитали требует затраты меньшего количества энергии, чем отрыв электрона от σ-орбитали.

Энергия отрыва электрона характеризуется энергией ионизации (ЭИ).

Энергия ионизации некоторых алкенов

Алкен . . .	$CH_2=CH_2$	$CH_3CH=CH_2$	$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	$CH_3-C(H_3C)=C(CH_3)-CH_3$
ЭИ, эВ . .	10,5	9,7	9,2	8,3

Энергия ионизации характеризует процесс:

$$RCH=CHR \longrightarrow [RCH \overset{\cdot}{__} CHR]^{+} + e^{-}$$

Алкены имеют на 1. . .1,5 эВ более низкие ЭИ, чем алканы с таким же числом углеродных атомов, а следовательно, значительно сильнее выраженные электронодонорные свойства. Введение метильных групп особо благоприятствует понижению ЭИ.

Подвижность π-электронной системы отражается также в электронных спектрах поглощения. Максимум поглощения находится при более длинных волнах (180. . .200 нм), чем у алканов. Поглощение электромагнитного излучения в этом случае связано с возбуждением π-электронов. Электрон со связывающей π-орбитали переходит на разрыхляющую π-орбиталь. Такой электронный пе-

реход обозначается как $\pi \rightarrow \pi^*$. В возбужденном состоянии резко изменяется плотность π-электронов в связи и появляется возможность свободного вращения по C—C-связи.

В колебательных спектрах кроме поглощения алкильных групп наблюдаются валентные колебания двойной связи при 1640. . . . . .1660 $см^{-1}$ и связей =C—H при 3000. . .3100 $см^{-1}$, а также деформационные колебания связей =C—H при 890. . .980 $см^{-1}$.

В спектрах ПМР характерны сигналы при 4,5. . .6 м. д. (=C(—)—H).

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакции алкенов обусловлены присутствием двойной связи, которая легко поляризуема и обладает электронодонорными свойствами. Кроме того, она значительно влияет на реакционную способность расположенной рядом связи C—H (аллильное положение). Для алкенов характерны различные реакции присоединения, олигомеризации, полимеризации, окисления и в отдельных случаях реакции замещения в аллильном положении. На рис. 51 приведена общая схема превращений алкенов.

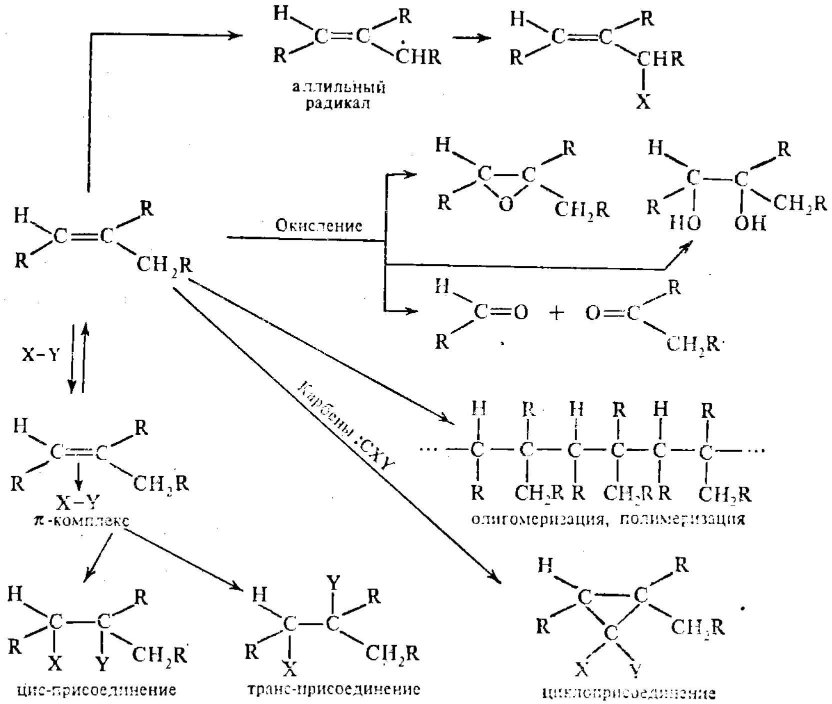


Рис. 51. Схема превращений алкенов

1. Гидрирование алкенов. Алкены присоединяют водород только в присутствии катализатора:

$$RCH=CHR + H_2 \xrightarrow{\text{Кат.}} RCH_2CH_2R$$

Катализатором служит никель (П. Сабатье, Ж. Сандеран, 1899) или платина (PtO_2 — катализатор Адамса).

Реакция является экзотермической (выделяется теплота). При сравнении теплот реакции гидрирования алкенов одинакового состава наблюдается такое явление, что чем больше алкильных групп у двойной связи, тем меньше теплота гидрирования. Например, для $CH_2=CHCH_2CH_3$ это 126,8 кДж/моль, а для *транс*-$CH_3CH=CHCH_3$ 115,5 кДж/моль. Это свидетельствует об увеличении термодинамической стабильности молекул (гл. II.3).

2. Взаимодействие алкенов с электрофильными реагентами. Алкены принадлежат к электронодонорным, или нуклеофильным, реагентам. Взаимодействие их с электрофильными реагентами приводит к образованию комплексов и продуктов присоединения к двойной связи. В некоторых случаях протекает олигомеризация и полимеризация. Алкены взаимодействуют с некоторыми сильными кислотами (галогенводородами, серной кислотой), с карбокатионами, галогенами и ионами металлов. Гидроборирование рассмотрено в гл. XI.А.

а) Реакции с Н-электрофилами (сильными кислотами). Алкены реагируют с сильными кислотами. Во многих случаях происходит присоединение кислоты по двойной связи:

$$RCH=CHR + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow RCH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}HR$$

где X=Cl, Br, I, OSO_3H и др.

Хорошо изучены реакции присоединения галогенводородов (гидрогалогенирование) и серной кислоты. Присоединение галогенводородов происходит как в газовой фазе, так и в растворах, на скорость реакции значительно влияет присутствие солей тяжелых металлов.

В случае несимметричных алкенов возможны два направления присоединения кислоты. Эти реакции подробно изучил В. В. Марковников и пришел к выводу, что в большинстве случаев направление присоединения предопределяется строением алкена. Протон присоединяется к тому углеродному атому, у которого меньше углеводородных заместителей (к «более гидрированному») — правило *Марковникова* (1870):

$$RCH=CH_2 + HX \longrightarrow R\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H-CH_3$$

Эта направленность легко объясняется классической электронной теорией. Молекула несимметрично замещенного алкена является поляризованной, а алкильные группы как электронодонорные заместители определяют наиболее вероятное место присоединения протона:

$$CH_3 \rightarrow CH=\overset{\delta-}{C}H_2 + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H-CH_3$$

Так как алкильные группы являются слабыми донорами, направленность реакции присоединения может меняться в зависимости от условий реакций, растворителя, соотношения концентраций компонентов, температуры. Реакции со свободнорадикальным механизмом идут «против правила Марковникова» (см. с. 118), так же как реакции алкенов, содержащих электроноакцепторные заместители:

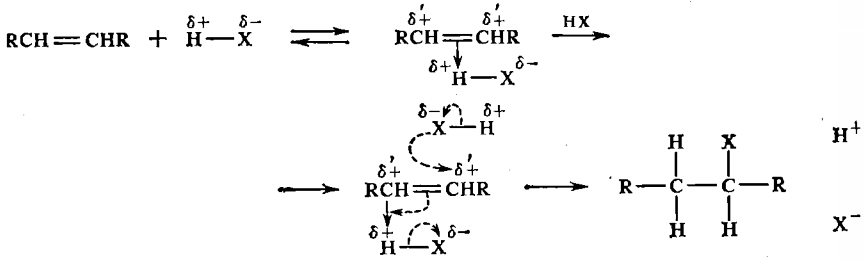
$$A \leftarrow CH=\overset{\delta+}{C}H_2 \qquad (A = CN, NO_2, COR)$$

Механизм реакции присоединения обычно трактуется как ионный. Присоединение протона вызывает образование карбокатиона, который присоединяет анион:

$$RCH=CHR + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow RCH_2-\overset{+}{C}HR \;\; X^+ \longrightarrow RCH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}HR$$

Однако образование свободных карбокатионов ввиду их большой реакционной способности, за исключением *трет*-карбокатионов, является весьма маловероятным процессом.

Присоединение можно рассматривать как тримолекулярный процесс, в котором одна молекула кислоты поляризует π-связь алкена образованием π-комплекса (комплекса с переносом заряда — КПЗ), а вторая молекула кислоты дает анион:



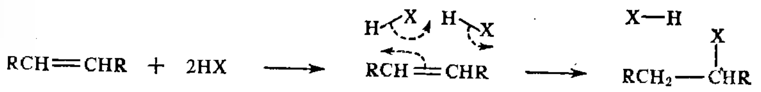
Возможно также промежуточное образование ионных пар.

Присоединение сильных кислот в присутствии других анионов или нуклеофильных частиц может привести к смеси продуктов (сопряженное присоединение):

$$RCH=CHR + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X} + M^+Y^- \longrightarrow RCH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}HR + RCH_2\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{C}}HR$$

В случае реакций гидрогалогенирования возможен молекулярный механизм присоединения, в котором полностью исключается

образование ионов и реакция проходит через циклическое переходное состояние:



Механизм реакции определяется многими факторами, особенно полярностью реакционной среды и структурой алкена. В полярных растворителях доминируют ионные механизмы, а в неполярных растворителях и в газовой фазе — молекулярные механизмы.

Большое значение имеет реакция алкенов с серной кислотой, в которой образуются алкилсульфаты:

$$RCH=CH_2 + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O}SO_3H \longrightarrow R-\underset{OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

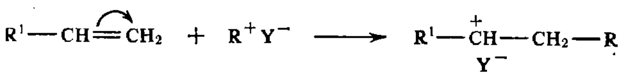
При взаимодействии алкилсульфатов с водой происходит гидролиз и образуются алканолы (спирты):

$$R-\underset{OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2O \longrightarrow R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2SO_4$$

Таким образом, серная кислота способствует присоединению воды к алкенам. Гидратация алкенов осуществляется также в присутствии кислого катализатора. На этих реакциях основаны промышленные методы получения спиртов из алкенов (с. 283 и 295).

Действие сильных кислот на разветвленные алкены, способные образовывать третичные карбокатионы, вызывает их олигомеризацию и полимеризацию (см. с. 119).

б) Реакции с С-электрофилами. Алкены присоединяют сильные С-электрофилы, например карбокатионы, которые генерируются в реакционной смеси обычно в виде ионных пар:



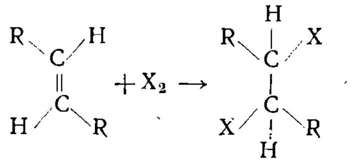
В результате присоединения образуется новый карбокатион, который претерпевает дальнейшие превращения. Такой процесс лежит в основе полимеризации алкенов по карбокатионному механизму (см. с. 119).

в) Галогенирование. Алкены легко присоединяют галогены X_2 ($X=F$, Cl, Br, I). Очень энергично, даже со взрывом, реагирует F_2, медленно реагирует I_2. Это согласуется со сродством к электрону (СЭ) молекул галогенов:

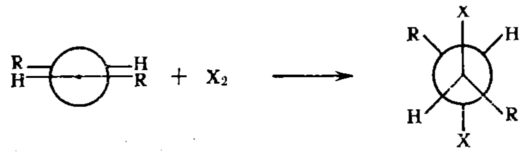
Галоген	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
СЭ, эВ	3,1	2,5	2,5	1,6

Кроме того, при образовании связи C—F высвобождается значительно больше энергии ($\Delta H_{C-F}=443$ кДж/моль), чем при образовании связи C—Cl ($\Delta H_{C-Cl}=328$ кДж/моль) (см. Введ. 6.2).

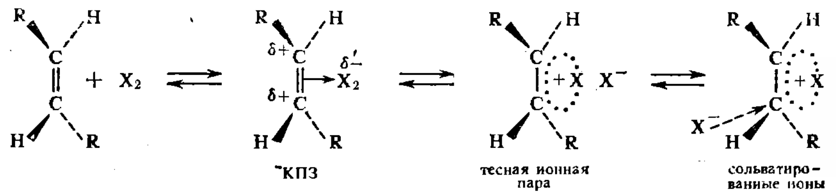
В результате реакции образуются дигалогеналканы. Присоединение в большинстве случаев происходит пространственно избирательно — *стереоселективно*. Стереоселективной называют такую реакцию, в которой химические изменения приводят к преимущественному образованию одного из двух или нескольких возможных продуктов, которые отличаются только своей стереохимией. Атомы галогена присоединяются только в *транс*-положении по отношению к плоскости молекулы алкена (*транс*-присоединение):



Более наглядно это видно на формулах Ньюмена:



Стереоселективность реакции объясняется пространственным действием молекулы галогена. Доказано, что при взаимодействии алкенов с галогенами образуется КПЗ (π-комплекс), в котором изменено распределение электронной плотности по двойной связи. Дальнейшие превращения комплекса менее ясны. Предполагают, что π-комплекс может ионизироваться и после этого следует нуклеофильная атака анионом галогена с противоположной стороны:

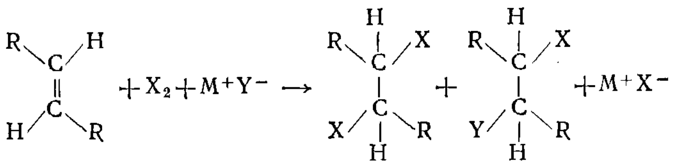


При ионизации образуется КПЗ алкена с положительно заряженным галогеном X^+, который иногда рассматривается как трехчленный галогенониевый цикл.

Если реакция присоединения проходит по свободнорадикальному механизму, то стереоселективность не наблюдается, получаются продукты как *транс*-, так и *цис*-присоединения. Радикальный механизм вызывается освещением, присутствием пероксидов и др.

Галогенирование алкенов в присутствии других анионов или нуклеофилов ведет к смеси продуктов реакции, содержащей как

дигалогенпроизводные, так и смешанные продукты присоединения (сопряженное присоединение):



Например, при хлорировании алкенов в водном растворе образуются хлоргидрины (хлоралканолы):

$$R-CH=\overset{\delta-}{C}H_2+Cl_2+H_2O \rightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_2Cl+HCl$$

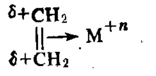
Эта реакция может быть рассмотрена и как присоединение хлорноватистой кислоты, которая образуется в водном растворе хлора ($Cl_2+H_2O \rightleftarrows HOCl+HCl$):

$$R-CH=\overset{\delta-}{C}H_2+\overset{\delta-}{H}O-\overset{\delta+}{Cl} \rightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H_2}-CH_2Cl$$

г) Взаимодействие с ионами металлов. Алкены образуют π-комплексы с ионами металлов, содержащих незаполненные орбитали, например:

$$CH_2=CH_2+PdCl_2 \rightleftarrows CH_2=CH_2 \cdot PdCl_2$$
$$CH_2=CH_2+K_2PtCl_4 \rightarrow \underset{\text{соли Цейзе}}{KPtCl_3(CH_2=CH_2)}+KCl$$

Образование таких комплексов объясняется донорно-акцепторным взаимодействием, где алкен выступает в качестве электронодонора, а ион металла — в качестве электроноакцептора. В результате взаимодействия изменяется характер связи C=C, на углеродных атомах появляется некоторый эффективный положительный заряд.



π-комплекс

Характер связи в π-комплексах металлов сложен. Здесь осуществляется также дополнительная дативная связь (гл. X.Д.3).

В образовании π-комплексов с ионами, а также атомами переходных металлов алкены выступают в качестве двухэлектронного лиганда (гл. X.Д.2).

π-Комплексы алкенов могут быть промежуточными продуктами во многих важных реакциях.

Особое место занимают реакции с солями ртути. В присутствии воды образуется продукт сопряженного присоединения — ртутьорганическое соединение (гл. X.Б.3) с гидроксильной группой:

$$R-CH=\overset{\delta-}{C}H_2+Hg(OOCCH_3)_2+H_2O \rightarrow R-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}H}-CH_2HgOOCCH_3+CH_3COOH$$

3. Гидроформилирование алкенов (оксосинтез). Алкены реагируют с оксидом углерода и водородом под давлением в присутст-

вии кобальтовых катализаторов. В результате реакции образуются альдегиды, в отдельных случаях кетоны:

$$CH_2=CH_2+CO+H_2 \xrightarrow[10-30\ \text{МПа}]{\text{Кат.; } 90-150\ ^\circ\text{C}} CH_3CH_2C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

Реакция была открыта О. Роэленом при исследовании процесса Фишера — Тропша в присутствии алкенов (1938) и имеет важное промышленное значение.

Катализатором оксосинтеза обычно является металлический кобальт, осажденный на пористом носителе, или соли кобальта. Показано, что действующим катализатором является тетракарбонилгидрид кобальта $HCo(CO)_4$, который обладает кислыми свойствами (по кислотности находится между HNO_3 и HCl):

$$HCo(CO)_4 \rightleftarrows H^{+} {}^{-}Co(CO_4)$$

Механизм реакции гидроформилирования сложен. Предполагают, что тетракарбонилгидрид кобальта может присоединяться к двойной связи как сильная кислота:

$$HCo(CO)_4+CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-Co(CO)_4$$

Второй возможный путь — образование π-комплекса и внедрение алкена по связи H—Co:

$$HCo(CO)_4 + CH_2{=}CH_2 \rightleftarrows \underset{\displaystyle CH_2{=}CH_2}{\underset{\uparrow}{HCo(CO)_3}} + CO \longrightarrow CH_3-CH_2-Co(CO)_3+CO$$

Образуется кобальторганическое соединение, по связи C—Co которого может внедряться молекула CO:

$$CH_3-CH_2-Co(CO)_3+CO \rightarrow CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow Co(CO)_3\end{smallmatrix}$$

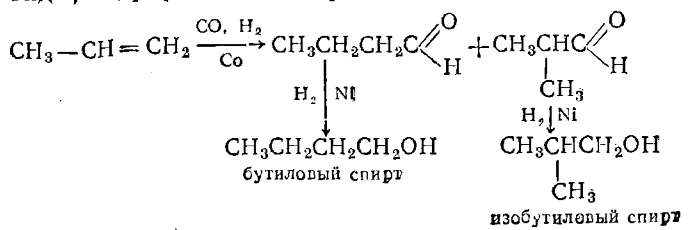
Это соединение (ацилпроизводное кобальттрикарбонила) расщепляется тетракарбонилгидридом кобальта:

$$CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow Co(CO)_3\end{smallmatrix}+HCo(CO)_4 \rightarrow CH_3CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}+Co_2(CO)_7$$

Катализатор в условиях реакции регенерируется:

$$Co_2(CO)_7+CO+H_2 \rightarrow 2HCo(CO)_4$$

Реакция гидроформилирования широко используется в промышленности для получения альдегидов, а также первичных спиртов. Например, из пропена получают масляный и изомасляный альдегиды, гидрирование которых дает спирты:



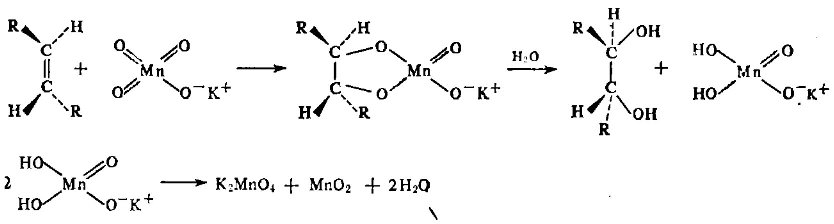
При повышении реакционной температуры оксосинтеза можно получить спирты без выделения альдегидов.

4. Реакции окисления алкенов. Алкены легко окисляются. В зависимости от окислителя и условий реакции образуются различные продукты: двухатомные спирты (гликоли), эпоксиды, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Обычно окислители взаимодействуют с двойной связью. В определенных условиях окисление затрагивает аллильное положение.

а) О к и с л е н и е $KMnO_4$ и CrO_3. Алкены окисляются $KMnO_4$ в водных растворах в слабощелочной среде. Фиолетовый раствор меняет окраску, выделяется коричневый осадок (MnO_2) (реакция «на ненасыщенность»). В реакции образуются гликоли:

$$\mathrm{RCH{=}CHR \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} \underset{OH}{RCH}-\underset{OH}{CHR}}$$

Реакция была открыта Е. Е. Вагнером (1888). Эта реакция происходит стереоселективно как *цис*-присоединение двух ОН-групп:



При взаимодействии с CrO_3 в растворе уксусной кислоты алкены расщепляются по двойной связи с образованием альдегидов или кетонов. В условиях реакции альдегиды окисляются дальше до карбоновых кислот:

$$\mathrm{R_2C{=}CHR \xrightarrow{CrO_3} R_2C{=}O + O{=}CHR \xrightarrow{CrO_3} R_2C{=}O + RCOOH}$$

б) О к и с л е н и е п е р о к с и к и с л о т а м и и к и с л о р о д о м. Алкены легко реагируют с пероксикислотами, например с пероксибензойной кислотой (с. 597), и образуют эпоксиды:

$$\mathrm{RCH{=}CHR + C_6H_5C(=O){-}O{-}O{-}H \longrightarrow \underset{\setminus O /}{RCH{-}CHR} + C_6H_5COOH}$$

Реакцию открыл Н. А. Прилежаев (1909). Пероксибензойная кислота часто называется *реагентом Прилежаева*.

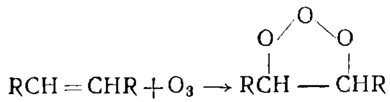
При взаимодействии алкенов с кислородом или воздухом в присутствии катализатора тоже могут быть получены эпоксиды:

$$\mathrm{RCH{=}CHR \xrightarrow[Кат.]{O_2} \underset{\setminus O /}{RCH{-}CHR}}$$

Эта реакция нашла промышленное применение для получения оксида этилена.

В качестве окислителей могут быть применены также гидропероксиды в присутствии катализатора (с. 337).

в) О з о н и р о в а н и е. Алкены очень легко реагируют с озоном и образуют взрывчатые продукты присоединения — мользозониды и озониды:



мользозонид.

Мользозонид перегруппировывается с разрывом связи С—С в озонид. В зависимости от типа заместителей озониды могут иметь шести- или пятичленный цикл:



озониды

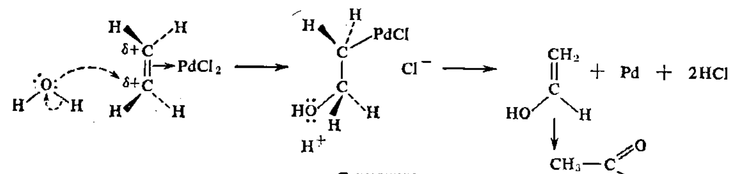
Озониды при взаимодействии с водой гидролизуются с образованием карбонильных соединений (RCHO и RR′CO) и пероксида водорода.

Реакцию озонирования используют практически для установления строения алкена, так как озон расщепляет молекулу алкена селективно по месту двойной связи.

г) О к и с л е н и е в п р и с у т с т в и и с о л е й п а л л а д и я. Алкены в присутствии солей палладия реагируют с водой с образованием карбонильных соединений (альдегиды или кетоны) и металлического палладия. Фактически Pd(II) окисляет алкен, превращаясь в Pd(0):

$$\mathrm{\underset{этилен}{CH_2{=}CH_2} + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}C(=O)H + Pd + 2HCl}$$

Известно, что этилен с $PdCl_2$ образует π-комплекс, который содержит активированную к нуклеофильным реагентам двойную связь. Возможно присоединение воды и образование палладийорганического соединения, который распадается на уксусный альдегид (через енольную форму — виниловый спирт) и палладий:



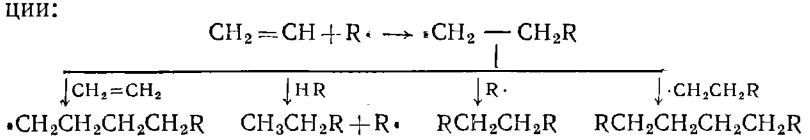
Эта реакция усовершенствована до промышленного способа получения уксусного альдегида из этилена. Добавлением к реак-

ционной смеси $CuCl_2$ достигается возврат палладия в реакцию. Продуванием воздуха регенерируется $CuCl_2$ из CuCl:

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$
$$2CuCl + 2HCl + {}^1/_2O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Таким образом этилен окисляется кислородом в водном растворе в присутствии солей Pd и Cu.

5. Взаимодействие алкенов со свободными радикалами. Алкены присоединяют свободные радикалы с образованием нового свободного алкильного радикала, способного вступать в дальнейшие реакции:



Может происходить рекомбинация радикалов, отрыв водородного атома от других молекул при присоединении алкильного радикала к молекуле алкена. Этим начинается процесс олигомеризации и полимеризации. Возможно также диспропорционирование алкильного радикала: $2RCH_2{-}CH_2\cdot \rightarrow RCH{=}CH_2 + RCH_2{-}CH_3$.

Направление присоединения свободного радикала к молекуле несимметричного алкена зависит от стабильности образующегося нового свободного алкильного радикала. Более стабильными являются те алкильные радикалы, которые имеют бóльшую разветвленность. Так, присоединение HBr по свободнорадикальному механизму к пропену происходит следующим образом:

$$H{-}Br \longrightarrow H\cdot + Br\cdot$$
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Br\cdot \longrightarrow CH_3\dot{C}H{-}CH_2Br$$

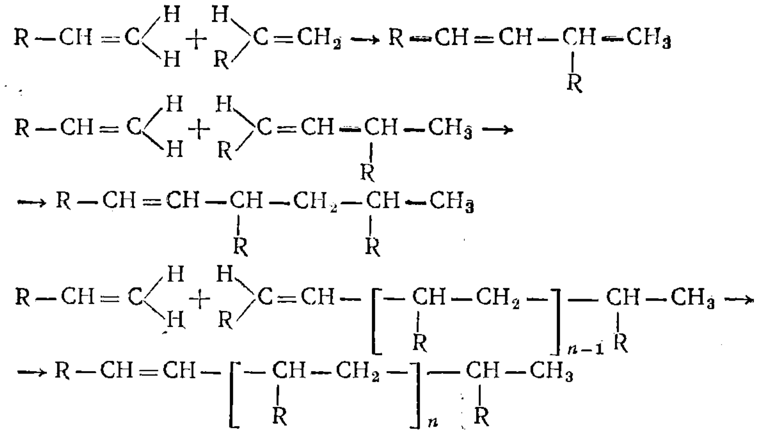
(образование $CH_3CH\dot{C}H_2$ (Br при втором атоме C) менее вероятно)

$$CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + Br\cdot$$

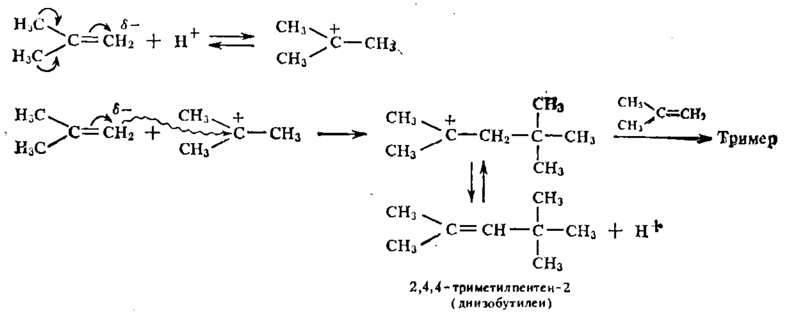
Присоединение происходит против правила Марковникова. В результате присоединения HBr к пропену по двум различным механизмам — ионному и свободнорадикальному — образуется два разных продукта присоединения: 2-бромпропан и 1-бромпропан. Это яркий пример влияния механизма реакции на строение образующихся продуктов.

6. Олигомеризация и полимеризация алкенов. Алкены способны присоединяться к двойной связи, т. е. соединяться между собой с образованием длинных цепей из углеродных атомов. Эти реакции олигомеризации (димеризации, тримеризации, тетрамеризации и т. д.) и полимеризации осуществляются только в присутствии других веществ, инициирующих образование активных промежуточных частиц (карбокатионов и карбанионов, свободных радикалов), и в особых условиях.

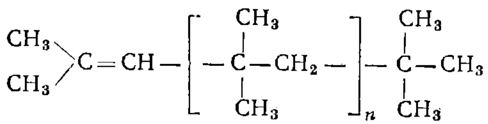
Можно написать общую схему олигомеризации и полимеризации, но она является чисто формальной, так как не отражает механизма:



а) Полимеризация в присутствии кислот. В присутствии серной кислоты способны олигомеризоваться или полимеризоваться только алкены с несколькими донорными алкильными группами. Впервые олигомеризацию изобутилена в присутствии серной кислоты наблюдал А. М. Бутлеров. В зависимости от количества серной кислоты и температуры можно получить димер, тример или полимер. Присутствие серной кислоты вызывает образование *трет*-бутилкатиона, который присоединяется по двойной связи изобутилена:



Дальнейшая полимеризация приводит к полиизобутилену:



полиизобутилен

Трет-карбокатионы относительно более стабильны, чем вторичные и первичные вследствие электронодонорного действия трех алкильных групп. Поэтому *трет*-карбокатионы могут образоваться в реакционной среде в большей концентрации по сравнению с другими карбокатионами.

б) Полимеризация в присутствии свободных радикалов. Алкены полимеризуются в присутствии активных свободных радикалов, если созданы условия для продолжения цепи полимеризации:

$$RCH{=}CH_2 + X\cdot \longrightarrow R-\dot{C}H-CH_2X \xrightarrow{+RCH=CH_2}$$

$$\longrightarrow R-\dot{C}H-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}-CH_2X \xrightarrow{+RCH=CH_2}$$

$$\longrightarrow R\dot{C}H-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}-CH_2X \xrightarrow{(n-1)\,R-CH=CH_2}$$

$$\longrightarrow R\dot{C}H-CH_2-\left[-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}-CH_2-\right]_n-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}-CH_2X$$

Цепь полимеризации обрывается, если происходит димеризация или диспропорционирование свободных радикалов:

$$2R-\dot{C}H-CH_2-R^1 \longrightarrow R-\overset{\displaystyle CH_2R^1}{\overset{|}{C}H}-\underset{\displaystyle CH_2R^1}{\underset{|}{C}H}-R$$

$$2R-\dot{C}H-CH_2R^1 \longrightarrow R-CH{=}CHR^1 + R-CH_2-CH_2R^1$$

Труднее всего полимеризовать этилен. Полимеризацию осуществляют под высоким давлением — до 150 мПа (1500 атм) в присутствии небольших количеств кислорода как инициатора свободных радикалов. Этилен в условиях реакции находится в жидком состоянии. Так получают полиэтилен высокого давления с молекулярной массой 20 000. . .40 000. Этот полиэтилен представляет собой гибкую полупрозрачную бесцветную массу с температурой размягчения 112. . .115 °C и плотностью 0,92. . .0,93 г/см³ (полиэтилен низкой плотности):

$$(n+2)CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CH-[-CH_2-CH_2-]_n-CH_2CH_3$$

Полиэтилен широко используется в технике в качестве электроизоляционного и упаковочного материала и для изготовления различных изделий (пленка, трубопроводы и др.). Полиэтилен устойчив к воздействию сильных кислот и щелочей, но обладает низкой термической устойчивостью и под действием солнечных лучей и кислорода воздуха постепенно становится хрупким (старение полимера).

Аналогично полимеризуя пропен, получают бесцветную вязкую жидкость с температурой застывания около —35 °C — полипропилен высокого давления:

$$(n+2)CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CH-\left[-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-CH_2-\right]_n-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-CH_3$$

в) Теломеризация. Теломеризацией называется реакция олигомеризации алкенов в присутствии вещества — передат-

чика цепи (телогена). В результате реакции образуется смесь олигомеров (теломеров), концевые группы молекул которых представляют собой части телогена. Примером может служить реакция этилена с CCl_4:

$$CCl_4 \xrightarrow{\text{Инициатор}} \cdot CCl_3 \quad \text{зарождение цепи}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_2{=}CH_2 + \cdot CCl_3 \longrightarrow \cdot CH_2CH_2CCl_3 \\ CH_2{=}CH_2 + \cdot CH_2CH_2CCl_3 \longrightarrow \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CCl_3 \end{array}\right\} \text{продолжение цепи}$$

$$CCl_4 + \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CCl_3 \longrightarrow \cdot CCl_3 + ClCH_2CH_2CH_2CH_2CCl_3 \quad \text{передача цепи}$$

Продуктом приведенной реакции является смесь тетрахлоралканов:

$$nCH_2{=}CH_2 + CCl_4 \xrightarrow{\text{Инициатор}} Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3$$

Реакция осуществляется в промышленном масштабе, тетрахлоралканы $Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3$ при $n=3$—5 являются исходными для гидрокси- и аминокислот (с. 605, 617).

г) Полимеризация в присутствии металлорганических соединений.

Алкены взаимодействуют с такими металлорганическими соединениями, в которых атом металла имеет свободные орбитали, например алюминий, титан:

$$R_2Al-R + nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow R_2Al(CH_2CH_2)_nR$$

Алкены внедряются по связи C—Al и цепь углеродных атомов растет. При более высоких температурах алюминийорганические соединения распадаются с отщеплением молекулы алкена (гл. X.B).

Алюминийорганические соединения в смеси с $TiCl_4$ образуют более активную систему катализаторов, которая способна легко полимеризовать алкены до полиалкенов с высокой молекулярной массой. Активными частицами здесь являются титанорганические соединения (гл. X.D.1), например:

$$R-TiCl_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2CH_2TiCl_3 \xrightarrow{CH_2=CH_2} RCH_2CH_2CH_2CH_2TiCl_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{(n-2)CH_2=CH_2} R(CH_2CH_2)_nTiCl_3 \longrightarrow R(CH_2CH_2)_{n-1}CH_2CH_2\cdot + TiCl_3$$

$$\quad\quad\quad \longrightarrow \text{Диспропорционирование, рекомбинация}$$

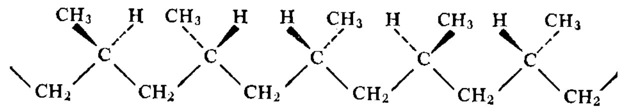
Эти катализаторы были открыты и внедрены в промышленность К. Циглером и Дж. Натта (1953—1955), поэтому часто говорят о катализаторах Циглера — Натта.

Полимеризация этилена на катализаторах Циглера — Натта осуществляется легко при умеренном давлении и дает полиэтилен с большой молекулярной массой (100 000—1 000 000) с температурой размягчения 125—130 °C и плотностью 0,95—0,97 г/см³. Этот полимер называют полиэтиленом низкого давления (или высокой плотности). По своим техническим свойствам он лучше полиэтилена высокого давления, но быстрее стареет.

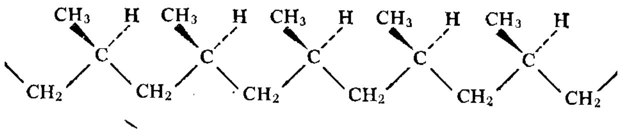
Полимеризация пропена на катализаторе Циглера — Натта дает полипропилен с температурой размягчения 160—170 °C. Та-

кое резкое различие в свойствах полипропилена низкого и высокого давления (температура застывания —35 °С) объясняется не только увеличением молекулярной массы, но главным образом пространственным строением макромолекулы полимера.

Дж. Натта предвидел, что полимеры с регулярным строением макромолекулы должны обладать более высокими температурами плавления. Полимеризация пропена под высоким давлением дает макромолекулы полипропилена с пространственно нерегулярно расположенными CH_3-группами (атактический полимер). Полимеризация же на катализаторе Циглера — Натта осуществляется стереорегулярно, CH_3-группы расположены регулярно, по одной стороне углеродной цепи (изотактический полимер):



атактический полипропилен

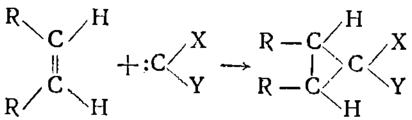


изотактический полипропилен

7. Реакции циклоприсоединения. Алкены способны вступать в реакции, в которых образуется цикл — происходит циклоприсоединение (см. Введ. 7.2).

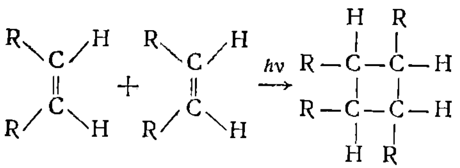
Реакции подразделяют в зависимости от числа атомов, вступающих в образование цикла (цифры в квадратных скобках):

а) Ц и к л о п р и с о е д и н е н и е [2+1]. К этому типу могут быть отнесены реакции алкенов с карбенами, в которых образуются производные циклопропана (см. гл. V.A):



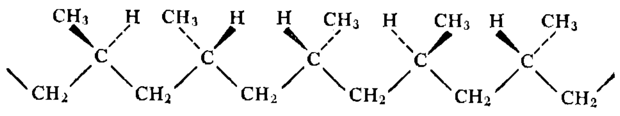
Отчасти к циклоприсоединению [2+1] принадлежат реакции образования эпоксидов (гл. XVI.Б.2).

б) Ц и к л о п р и с о е д и н е н и е [2+2]. Димеризация алкенов с образованием производных циклобутана происходит только под действием ультрафиолетового света (фотохимически):

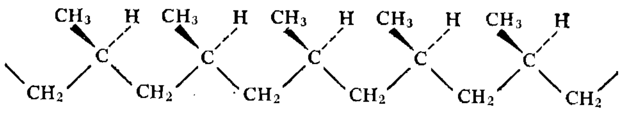


кое резкое различие в свойствах полипропилена низкого и высокого давления (температура застывания —35 °С) объясняется не только увеличением молекулярной массы, но главным образом пространственным строением макромолекулы полимера.

Дж. Натта предвидел, что полимеры с регулярным строением макромолекулы должны обладать более высокими температурами плавления. Полимеризация пропена под высоким давлением дает макромолекулы полипропилена с пространственно нерегулярно расположенными CH_3-группами (атактический полимер). Полимеризация же на катализаторе Циглера — Натта осуществляется стереорегулярно, CH_3-группы расположены регулярно, по одной стороне углеродной цепи (изотактический полимер):



атактический полипропилен

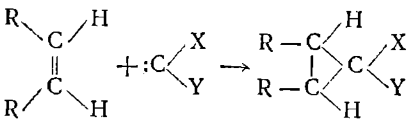


изотактический полипропилен

7. Реакции циклоприсоединения. Алкены способны вступать в реакции, в которых образуется цикл — происходит циклоприсоединение (см. Введ. 7.2).

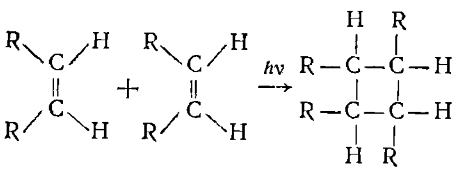
Реакции подразделяют в зависимости от числа атомов, вступающих в образование цикла (цифры в квадратных скобках):

а) Ц и к л о п р и с о е д и н е н и е [2+1]. К этому типу могут быть отнесены реакции алкенов с карбенами, в которых образуются производные циклопропана (см. гл. V.А):



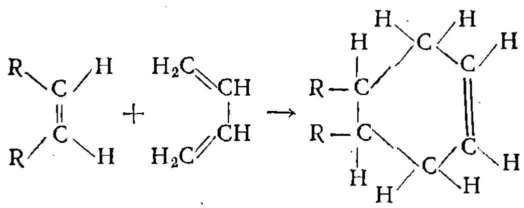
Отчасти к циклоприсоединению [2+1] принадлежат реакции образования эпоксидов (гл. XVI.Б.2).

б) Ц и к л о п р и с о е д и н е н и е [2+2]. Димеризация алкенов с образованием производных циклобутана происходит только под действием ультрафиолетового света (фотохимически):



Возбужденная молекула алкена присоединяется к другой невозбужденной молекуле (см. гл. V.Б).

в) Ц и к л о п р и с о е д и н е н и е [2+4]. Алкены способны взаимодействовать с сопряженными диенами и давать производные циклогексена (диеновый синтез, см. гл. III.Б.3 и V.Г):



8. Реакции алкенов в аллильном положении. Реакции алкенов, протекающие по свободнорадикальному механизму, могут проходить также у углеродного атома, который находится рядом с двойной связью (аллильное положение).

а) А в т о о к и с л е н и е. Взаимодействие алкенов с кислородом воздуха по свободнорадикальному цепному механизму, которое приводит к гидропероксидам и продуктам их дальнейшего распада, называют автоокислением. Реакция инициируется возникновением свободных радикалов аллильного типа и продолжается до их исчезновения:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2R + A\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR + HA$$

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle O{-}O\cdot}{\underset{|}{CHR}}$$

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle O{-}O\cdot}{\underset{|}{CHR}} + CH_2{=}CH{-}CH_2R \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle O{-}OH}{\underset{|}{CHR}} + CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR$$

гидропероксид — аллильный радикал продолжает цепь автоокисления

↓

Продукты распада

Процесс образования аллильных свободных радикалов может быть конкурирующим присоединению по двойной связи:

$$A{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2R \longleftarrow CH_2{=}CH{-}CH_2R + A\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR + HA$$

б) И з о м е р и з а ц и я. При температуре выше 500 °С наблюдается изомеризация алкенов:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{550\ ^\circ C} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

В этих реакциях образуются свободные радикалы, например $CH_2{=}CH{-}\dot{C}HCH_3$, которые способны к перегруппировкам.

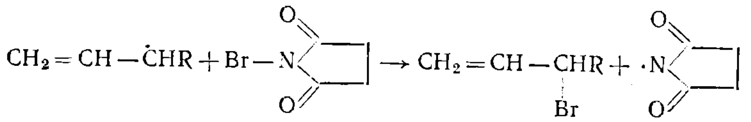
в) А л л и л ь н о е г а л о г е н и р о в а н и е. В присутствии специальных бромирующих реагентов и инициаторов свободнорадикальных реакций (УФ-света, температуры, пероксидов) достига-

ется бромирование алкена в аллильном положении:

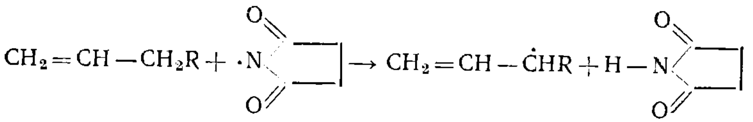
$$CH_2{=}CH{-}CH_2R \xrightarrow{\text{бромирующий реагент; } h\nu;\ t^\circ} CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CHR}}$$

Классическими реагентами аллильного бромирования являются соединения, способные гомолитически расщепить связь Br—X, например N-бромсукцинимид. Реакция начинается образованием аллильного радикала, что вызывается инициатором (светом, активным свободным радикалом, который генерируется в реакционной смеси термически или светом):

$$CH_2{=}CH{-}CH_2R \xrightarrow{\text{инициатор}} CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR$$



N-бромсукцинимид



Источником атома брома может быть и молекула брома, возникающая при термическом разложении N-бромсукцинимида:

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR + Br_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CHR}} + Br\cdot$$

Аллильное хлорирование пропена происходит при высокой температуре хлором:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500\ ^\circ C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

Аллильные радикалы являются более стабильными, чем обычные алкильные свободные радикалы, они дольше живут, легче образуются и вступают в различные реакции.

Стабилизация аллильных радикалов обусловлена сопряжением неспаренного электрона с двойной связью. Говоря языком мезомерии — резонанса, структура аллильного радикала изображается двумя резонансными (мезомерными) формулами:

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \leftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2$$

Весьма наглядно эту систему можно характеризовать методом МО.

9. Представление аллильного радикала, катиона и аниона методом МО. Аллильный радикал (катион, анион) представляет собой простейшую сопряженную систему, состоящую из трех углеродных атомов и трех p-орбиталей. Для характеристики такой системы можно применять простейший расчетный квантово-химический метод, разработанный Э. Хюккелем (метод МОХ — метод молекулярных орбиталей Хюккеля). Для лучшего понимания метода ниже рассмотрен самый простой случай — образование двухцентровой π-связи молекулы этилена.

а) Результаты расчета методом МОХ для π-связи этилена. Молекулярные орбитали (МО) π-связи Ψ_j образуются при комбинации двух атомных p-орбиталей: ψ_1 и ψ_2. Используется принцип линейной комбинации, т. е. суммирование с соответствующими коэффициентами c_{jr} при атомных орбиталях. Этот коэффициент c_{jr} называется собственным вектором и характеризует долю участия атомной орбитали в МО, индекс j указывает номер МО, а индекс r — номер атома:

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H_2 \qquad \Psi_1 = c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2; \quad \Psi_2 = c_{21}\psi_1 + c_{22}\psi_2.$$

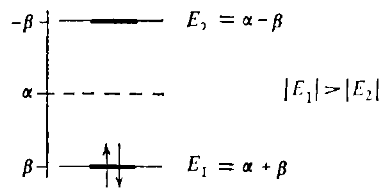


Рис. 52. Уровни энергии π-связи этилена и значения энергии

Помещая выражения Ψ_j в уравнение Шредингера и решая это уравнение, получаем значения энергии МО E_j и значения собственных векторов c_{jr} для каждой МО. Значения энергии выражают в условных единицах α и β. Здесь α — кулоновский интеграл, β — резонансный интеграл, оба имеют размерность энергии (кДж/моль, ккал/моль, эВ). Обычно в выражениях они фигурируют со знаком минус, например кулоновский интеграл углеродного атома $\alpha_C = -11{,}2$ эВ, резонансный интеграл π-связи C—C $\beta_{C-C} = -5{,}35$ эВ.

Для π-связи этилена получаем две энергии орбиталей E_1 и E_2 и два выражения МО для Ψ_1 и Ψ_2:

$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\psi_2; \quad \Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\psi_2.$$

Можно начертить диаграмму уровней энергии (рис. 52).

Исходя из значений E_j можно рассчитать важную величину π-электронных систем — полную энергию π-электронов E_π:

$$E_\pi = \sum_j nE_j = \sum_j n(\alpha + k_j\beta),$$

где n — число электронов в орбитали (0, 1, 2).

$$E_\pi^{CH_2=CH_2} = 2\alpha + 2\beta.$$

Значения собственных векторов c_{jr} используют для получения таких важных параметров, как π-электронная плотность q_r и порядок π-связи p_{rs}:

$$q_r = \sum_j nc_{jr}^2; \quad p_{rs} = \sum_j c_{jr}c_{js}.$$

Эти величины получают при суммировании по всем заполненным МО квадратов c_{jr} или умножением c_{jr} и c_{js} рядом расположенных атомов r и s.

Для системы этилена получается, что $q_1 = q_2 = 1$ и $p_{12} = 1$.

Кроме того, можно рассчитать величину, которая называется свободной валентностью F_r. Ее получают, исходя из суммы порядков π-связей, которые образует рассматриваемый атом:

$$F_r = \sqrt{3} - \sum p_{rs}.$$

Для молекулы этилена $F_1 = F_2 = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732$. Величина $\sqrt{3}$ является максимально возможной суммой порядков π-связей, которые может образовать углеродный атом.

Таким образом можем изобразить квантово-химические параметры π-связи этилена:

$$\underset{0{,}732}{\overset{1}{C}H_2} \overset{1}{=} \underset{0{,}732}{\overset{1}{C}H_2}$$

Можем также нарисовать очертания МО π-связи этилена (рис. 53).

б) Результаты расчета методом МО для аллильного радикала. Аллильный радикал является системой с тремя π-электронами:

$$\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{1}{\dot{C}}H_2$$
$$\psi_3 \quad \psi_2 \quad \psi_1$$

При комбинации трех АО: ψ_1, ψ_2 и ψ_3 — образуются три МО: Ψ_1, Ψ_2 и Ψ_3 — и три уровня энергии: E_1, E_2 и E_3 (рис. 54).



Ψ_1 (связывающая орбиталь) Ψ_2 (разрыхляющая орбиталь)

Рис. 53. Очертания МО π-связи этилена

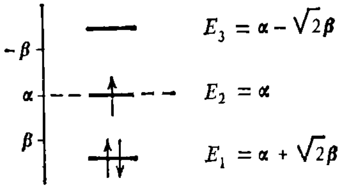


Рис. 54. Уровни значения энергии π-электронной системы аллильного радикала

Выражения для МО имеют вид:

$$\Psi_1=\frac{1}{2}\psi_1+\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_2+\frac{1}{2}\psi_3,$$

$$\Psi_2=\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_1-\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_3,$$

$$\Psi_3=\frac{1}{2}\psi_1-\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_2+\frac{1}{2}\psi_3.$$

Полная энергия π-электронов аллильного радикала:

$$E_\pi=2E_1+E_2=3\alpha+2\sqrt{2}\beta.$$

Один электрон находится на несвязывающей орбитали (Ψ_2). Эта орбиталь относится только к неспаренному электрону радикала и характеризует его делокализацию.

Для сопряженной системы можно рассчитать энергию делокализации $E_\pi^{дел}$, которая характеризует выигрыш энергии сопряженной системы по сравнению с аналогичной несопряженной. $E_\pi^{дел}$ получают как разницу между вычисленной E_π и энергией такой системы, в которой нет взаимодействия на π-электронном уровне. В случае аллильного радикала такая система представляет собой двойную связь и один неспаренный электрон (энергия равна α):

$$\Delta E_\pi^{дел}=E_\pi-\left(E_\pi^{CH_2=CH_2}+\alpha\right)=0{,}82\beta.$$

Эта энергия делокализации показывает, что аллильный радикал является стабилизированной частицей в результате делокализации электронов.

Можно рассчитывать квантово-химические параметры аллильного радикала.

$$\overset{1}{C}H_2 \overset{0,705}{\cdots} \overset{1}{C}H \overset{0,705}{\cdots} \overset{1}{C}H_2$$
$$1{,}027 \quad 0{,}322 \quad 1{,}027$$

Следует обратить внимание на порядок π-связей: $p_{rs}=0{,}705$. Это меньше, чем для нормальной двойной связи ($p_{rs}=1$). Такое явление характерно для всех сопряженных систем и связи могут быть названы делокализованными или нецелочисленными. Большая свободная валентность на атомах 1 и 3 свидетельствует о том, что именно здесь будут протекать реакции.

Очертания МО аллильного радикала приведены на рис. 55. Здесь высота соответствующих «восьмерок» пропорциональна квадрату собственного вектора c_{jr}^2, что характеризует вероятность нахождения электрона в данной МО в районе данного атома (одноэлектронная плотность).

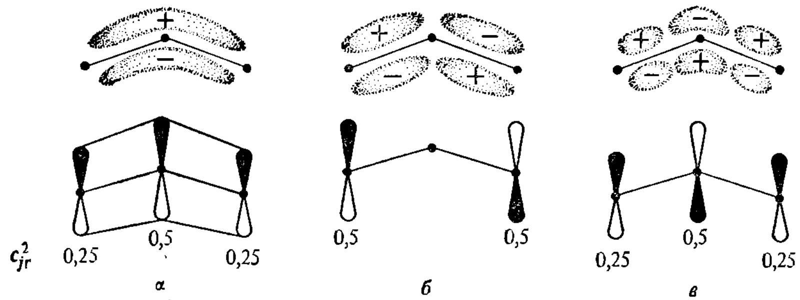


Рис. 55. Очертания МО аллильного радикала:
а — Ψ_1 (связывающая МО); *б* — Ψ_2 (несвязывающая МО); *в* — Ψ_3 (разрыхляющая МО)

Орбиталь Ψ_2 показывает делокализацию неспаренного электрона. Вероятность нахождения его одинакова как на первом, так и на третьем углеродном атоме и равна 0,5. Плотность неспаренного электрона на втором атоме углерода равна нулю.

Изображение сопряженных систем связано с определенными трудностями. Пользуются изображением делокализованных связей при помощи пунктирных линий и указанием плотности электронов:

$$\overset{0,5(\cdot)}{C}H_2 \cdots CH \cdots \overset{0,5(\cdot)}{C}H_2$$

Иногда пользуются изогнутыми стрелками, обозначающими сдвиг электронной плотности:

$$\overset{\delta(\cdot)}{C}H_2=CH-\dot{C}H_2$$

Можно писать две резонансные структуры (с. 124).

Подобная модель применима для рассмотрения других простых сопряженных частиц аллильного типа — аллил-катиона и аллил-аниона.

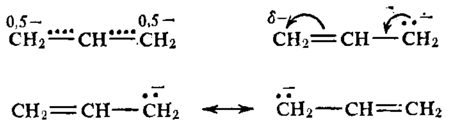
Аллил-катион содержит 2π-электрона, и положительный заряд делокализован по первому и третьему углеродному атому:

$$\overset{0,5+}{C}H_2 \cdots CH \cdots \overset{0,5+}{C}H_2 \qquad \overset{\delta+}{C}H_2=CH-\overset{+}{C}H_2$$

$$CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH_2$$

Аллил-анион содержит 4π-электрона, два из которых находятся на несвязывающей орбитали и делокализованы по первому и

третьему углеродному атому:



5. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Этилен. Этилен принадлежит к наиболее важным алкенам, его производят и используют в огромных количествах.

Этилен представляет собой бесцветный газ со слабым запахом; его т. пл. —169,5 °С, т. кип. —103,8 °С, плотность (при температуре кипения) 0,570 г/см³. Незначительно растворяется в воде (0,25 л в 1 л), лучше — в этиловом спирте (3,59 л в 1 л), хорошо растворяется в диэтиловом эфире.

В промышленности этилен выделяют из газов пиролиза и крекинга нефти, которые содержат до 17. . .20% этилена. Разработан селективный метод гидрирования ацетилена до этилена:

$$HC\equiv CH \xrightarrow[\text{Pd (силикагель, 180...320 °C)}]{H_2} CH_2=CH_2$$

Промышленное значение имеет также каталитическая дегидратация этилового спирта. В лабораторных условиях этилен получается из этилового спирта и серной кислоты (гл. XIV.A.4). Что экономичнее: этилен получить из этилового спирта или этиловый спирт из этилена? Это зависит от доступности и цен нефти и этилового спирта.

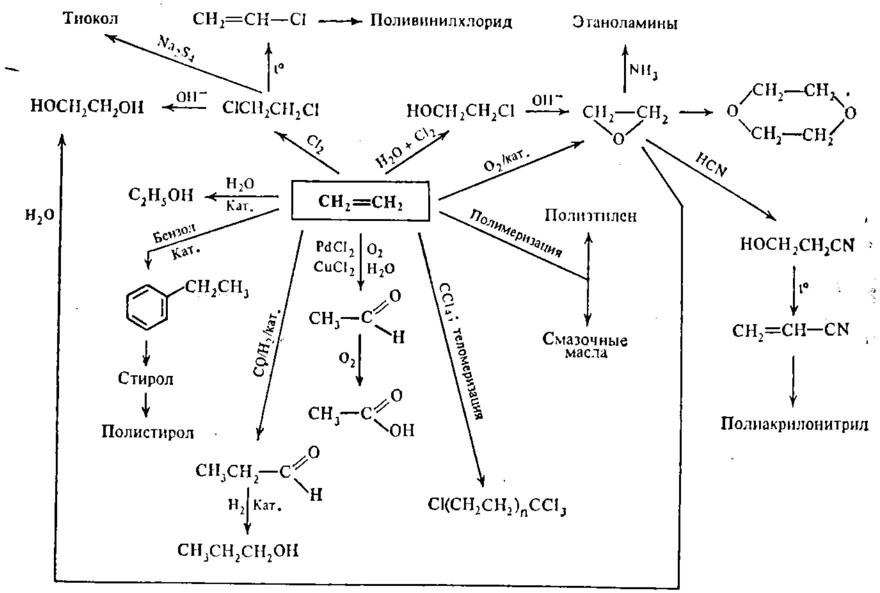


Рис. 56. Применение этилена

Этилен служит исходным сырьем для множества синтезов, как это изображено на рис. 56.

Пропен (пропилен). Пропен принадлежит к широко используемым алкенам. Пропен представляет собой бесцветный газ со слабым запахом; его т. пл. —185,3 °С, а т. кип. —47,7 °С. Плотность $d_4^{20}=0{,}5139$ (при давлении насыщенного пара).

В промышленности пропен выделяют из газов крекинга и пиролиза при переработке нефтяных продуктов, которые содержат 5—8% пропена. При фракционировании выделяют смесь пропана и пропена. Чистый пропен получается при дегидрировании пропана.

Пропен используется для получения ряда важных продуктов, как это показано на рис. 57.

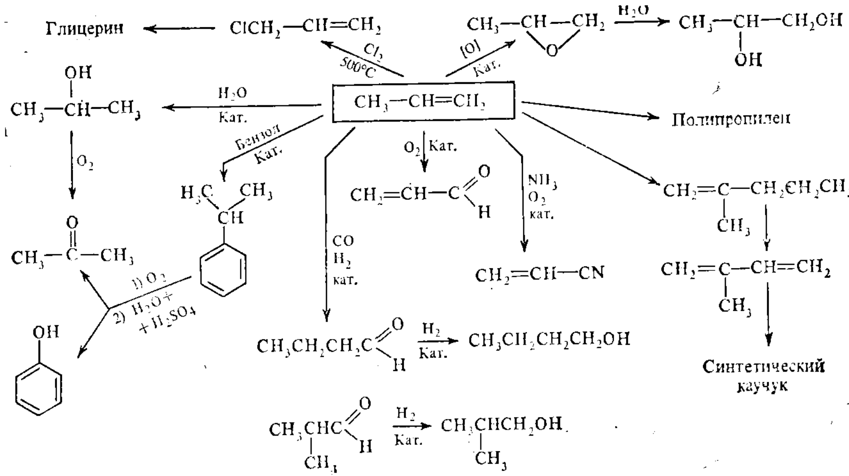


Рис. 57. Применение пропена

Бутены. Бутены образуются в процессе пиролиза и крекинга продуктов переработки нефти. Их отделяют от других углеводородов перегонкой при низкой температуре и выделяют в виде бутан-

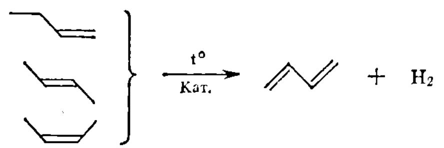
Таблица 10. **Физические константы бутенов**

Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^t	Коэффициент преломления n_D^{20}
Бутен-1	—185,4	—6,3	$d_4^{-110}=0{,}740$	1,3792
цис-Бутен-2	—138,9	+3,7	$d_4^{-78,5}=0{,}724$	1,3946
транс-Бутен-2	—105,6	+1,0	$d_4^{20}=0{,}6044$	1,3862
Метилпропен (изобутилен)	—140,4	—6,9	$d_4^{-70}=0{,}6948$	1,3811

бутеновой фракции, которая содержит близкокипящие бутан и бутены (см. т. кип. бутанов и бутенов — табл. 7 и 10).

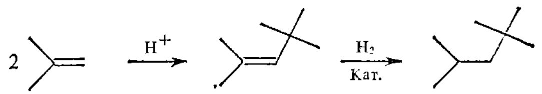
Бутены представляют собой бесцветные газы со слабым, раздражающим слизистую оболочку запахом.

Бутен-1 и бутены-2 используются в основном для получения бутадиена-1,3:



На основе их могут быть получены также кислородсодержащие продукты: бутиловые спирты, бутандиолы и др.

При полимеризации изобутилена получают полиизобутилен. Димер изобутилена является ценным исходным для получения изооктана — высококачественного моторного топлива:



Глава III

АЛКАДИЕНЫ

Углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, содержащие две двойные связи, называют *алкадиенами*. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2}. Этой общей формуле соответствуют также углеводороды с одной тройной связью — алкины.

В молекулах алкадиенов может быть различное расположение двойных связей. Двойные связи могут располагаться рядом у одного углеродного атома. Такие соединения называются алкадиенами-1,2 или алленами: $CH_2{=}C{=}CH_2$ пропадиен-1,2, аллен, а расположенные так двойные связи называют *кумулированными*.

Между двойными связями в молекуле алкадиена может находиться одна ординарная связь:

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ бутадиен-1,3 (дивинил)

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

Такие алкадиены называются *сопряженными диенами*.

Известны различные несопряженные алкадиены, в которых двойные связи находятся в положениях 1,4-, 1,5-, 1,6- и др.:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ пентадиен-1,4

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ гексадиен-1,5

А. АЛКАДИЕНЫ-1,2 (АЛЛЕНЫ)

Аллены могут быть получены из дигалогеналканов отщеплением атомов галогена при помощи цинка:

$$CH_2{=}C(Br){-}CH_2{-}Br + Zn \longrightarrow CH_2{=}C{=}CH_2 + ZnBr_2$$

2,3-дибромпропен

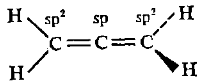
Иногда аллены образуются из производных ацетилена в реакциях перегруппировки в присутствии щелочи:

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[170^\circ C]{KOH} CH_3{-}C(CH_3){=}C{=}CH_2$$

3-метилбутин-1 → 3-метилбутадиен-1,2

Аллены представляют собой бесцветные газы (C_3, C_4) или бесцветные жидкости со слабым запахом.

Своеобразно пространственное строение молекулы аллена. Четыре атома водорода молекулы аллена находятся не в одной плоскости, а в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Все три углеродных атома аллена размещены на одной прямой:



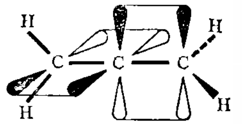


Рис. 58. Образование π-связей в молекуле аллена

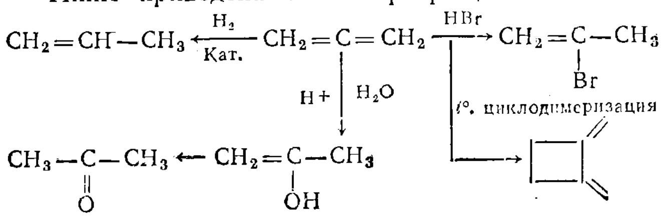
Углеродные атомы в молекуле аллена находятся в различных состояниях гибридизации, sp^2, sp, sp^2. Средний углеродный атом образует две двойные связи (рис. 58). Благодаря строению двузамещенных алленов для них возможна стереоизомерия, например:



Структура I является зеркальным изображением структуры II. Эти молекулы хиральны (см. Введ. 12).

Аллены активны в различных химических реакциях, главным образом в реакциях присоединения и полимеризации. В этом отношении они подобны алкенам. Центром электрофильной атаки являются «боковые» углеродные атомы (sp^2-гибридизованные).

Ниже приведена схема превращений аллена:



При нагревании и особенно в присутствии щелочного катализатора аллены могут перегруппировываться в ацетилены. Наступает равновесие, положение которого определяется термодинамической устойчивостью компонентов:

$$\underset{H}{\overset{R}{>}}C=C=C\underset{H}{\overset{R}{<}} \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{t^\circ;\ OH^-}} R-CH_2-C\equiv C-R$$

Б. АЛКАДИЕНЫ-1,3

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Алкадиены-1,3 получают различными реакциями отщепления как из алканов или алкенов, так и из спиртов, гликолей и галогенпроизводных углеводородов. Здесь подробно будут рассмотрены методы получения наиболее важных алкадиенов — бутадиена-1,3 и изопрена.

1. Получение бутадиена-1,3. Первым промышленным методом получения бутадиена было термическое превращение этилового спирта на катализаторе (Al_2O_3+ZnO):

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[\text{Кат.}]{430-450\ ^\circ C} CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2O+H_2$$

Этот метод предложил С. В. Лебедев (1927). Выход обычно невысокий. Предполагают, что на катализаторе этиловый спирт дегидрируется до уксусного альдегида, который подвергается альдольной конденсации (гл. XXVII.А.3). Потом следуют превращения альдоля.

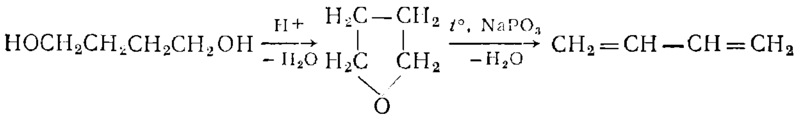
Для получения бутадиена-1,3 применяется дегидрирование бутан-бутеновой фракции переработки нефти:

$$\left.\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_2=CH-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \end{matrix}\right\} \xrightarrow[Cr_2O_3]{650\ ^\circ C} CH_2=CH-CH=CH_2+H_2$$

(*цис-* и *транс-*)

Возможно использование двухатомных спиртов (гликолей), бутандиола-1,3 и бутандиола-1,4 (метод В. Реппе):

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow[\text{Кат.}]{280\ ^\circ C} CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2O$$



2. Получение изопрена. Для получения изопрена применяется дегидрирование изопентан-изопентеновой фракции переработки нефти:

$$\left.\begin{matrix} CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3 \\ CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH-CH_3 \\ CH_2=\underset{CH_3}{C}-CH_2-CH_3 \end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{Кат., } t^\circ} CH_2=\underset{CH_3}{C}-CH=CH_2+H_2$$

Изопрен образуется также каталитическим расщеплением 2-метилпентена (димера пропена):

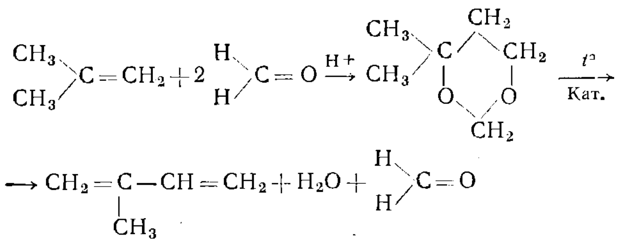
$$CH_2=\underset{CH_3}{C}-CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} CH_2=\underset{CH_3}{C}-CH=CH_2+CH_4$$

Изопрен легко получают дегидратацией ненасыщенного спирта:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} CH_2=\underset{CH_3}{C}-CH=CH_2+H_2O$$

Исходный 2-метилбутен-3-ол-2 получают гидрированием продукта присоединения ацетилена к ацетону (см. гл. IV.4) — метод А. Е. Фаворского.

В основе одного из промышленных методов получения изопрена лежит расщепление гетероциклического соединения — 4,4-диметил-1,3-диоксана, который получают из изобутилена и формальдегида:



Мировое производство бутадиена-1,3 и изопрена превышает несколько миллионов тонн в год, так как они используются в производстве синтетического каучука.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАДИЕНОВ-1,3 И СТРОЕНИЕ

Алкадиены-1,3 представляют собой бесцветные вещества. Первые члены гомологического ряда являются газами или низкокипящими жидкостями (табл. 11).

Таблица 11. **Физические константы некоторых алкадиенов-1,3**

Структурная формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	Коэффициент преломления n_D^{20}
$CH_2=CH-CH=CH_2$	—108,4	—4,5	0,6206	1,4292 (25°С)
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	—136	34,1	0,681	1,4219
$CH_2=C(H_3C)-C(CH_3)=CH_2$	—76	68,6	0,7202	1,4391

Для алкадиенов-1,3 характерна повышенная молекулярная рефракция. Так, например, для изопрена $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ $R_{эксп}=25{,}22$. При расчете получается меньшая величина:

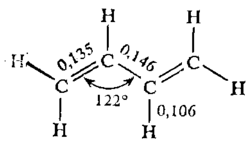
$R_{геор}=8R_{C-H}+2R_{C=C}+2R_{C-C}=20{,}89$,

т. е. обнаруживается экзальтация рефракции: $R_{эксп}-R_{геор}=4{,}33$. Экзальтация рефракции связана с увеличением поляризуемости электронной системы, что характерно для сопряженных систем двойных связей.

Интересный вывод получается при сравнении экспериментальных значений теплоты образования молекул алкадиенов-1,3 с полученной суммированием термохимических энергий связей. Экспериментальная величина получается больше на 13. . .16 кДж/моль.

Эта разница в энергиях образования свидетельствует о том, что при образовании сопряженной системы выделяется больше энергии, чем при образовании несопряженной системы. Оказывается, что сопряженные системы являются более стабильными. Эту энергию называют *энергией сопряжения* (делокализации, резонанса).

Структурные исследования молекулы бутадиена методом электронографии показывают, что все ее атомы лежат в одной плоскости (молекула планарна), наиболее вероятным расположением двойных связей является *транс*-расположение по отношению к ординарной связи. Длины С—С-связей отличаются от таковых в этилене (0,133 нм) и этане (0,154 нм).



бутадиен

Важные выводы о строении сопряженной π-электронной системы молекулы бутадиена можно сделать из квантово-химических расчетов даже в самом простом варианте — методом МОХ (см. гл. II — расчет аллильной системы).

В сопряженную систему бутадиена каждый углеродный атом отдает один π-электрон $\overset{\psi_1}{C}=\overset{\psi_2}{C}-\overset{\psi_3}{C}=\overset{\psi_4}{C}$. МО образуют линеарной комбинацией АО:

$\Psi_j=c_{j1}\psi_1+c_{j2}\psi_2+c_{j3}\psi_3+c_{j4}\psi_4$.

При комбинации четырех АО получаются четыре МО ($j=1, 2, 3, 4$). После решения уравнения Шредингера получаем четыре значения E_j и четыре выражения для Ψ_j. На рис. 59 и 60 приведены уровни энергии и очертания МО.

Из значения E_π молекулы бутадиена $E_\pi=4\alpha+4{,}472\beta$ и двух молекул этилена $E_\pi=4\alpha+4\beta$ можно оценить энергию делокализации:

$$\Delta E_\pi^{дел}=E_\pi-2E_\pi^{C_2H_4}=0{,}472\beta.$$

Это доказывает стабилизацию молекулы в результате сопряжения (взаимодействия π-электронов) и соответствует данным, полученным при определении

Рис. 59. Уровни энергии, значения энергии МО π-электронной системы молекулы бутадиена-1,3

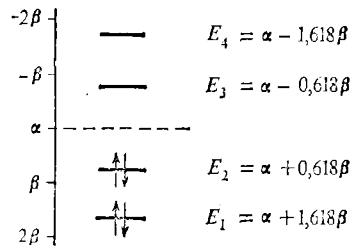
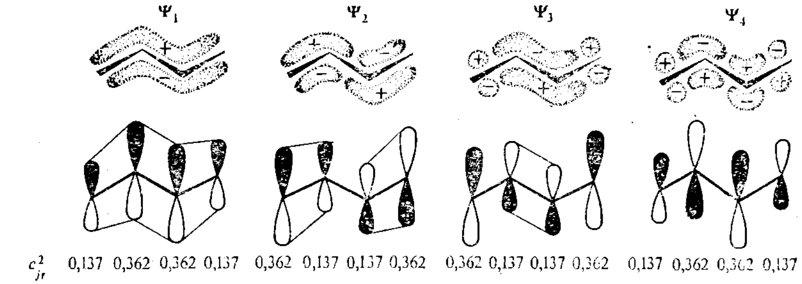


Рис. 60. Очертания МО молекулы бутадиена-1,3



теплоты образования бутадиена. Четыре π-электрона молекулы размещаются на двух заполненных МО, две МО остаются незаполненными. Первая МО (Ψ_1) полностью делокализована, относится ко всем четырем углеродным атомам. Вторая МО (Ψ_2) имеет узловую плоскость между C^2 и C^3 и участвует в образовании связи только между атомами C^1 и C^2, C^3 и C^4. Ψ_2 является высшей заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО). Третья МО (Ψ_3) является низшей свободной МО (НСМО). Четвертая МО (Ψ_4) имеет три узловые плоскости.

ВЗМО и НСМО называются фронтальными орбиталями; они определяют реакционную способность сопряженной системы. Энергия ВЗМО по абсолютному значению соответствует энергии ионизации орбитали и определяет электронодонорные свойства, взаимодействие с электрофильными реагентами. Распределение плотности электронов в орбитали обусловливает места атаки электрофильных реагентов. Энергия НСМО определяет сродство к электрону, т. е. электроноакцепторные свойства, взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Распределение плотности электронов на МО характеризуется c_{jr}^2.

В молекуле бутадиена наибольшие одноэлектронные плотности во фронтальных орбиталях находятся на концевых углеродных атомах (см. рис. 60). Это означает, что атака как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов начинается с концевых (C^1 или C^4) углеродных атомов.

Суммарная π-электронная плотность q_r на каждом атоме равна единице, порядок π-связи p_{rs} для двойных связей меньше единицы, а для ординарной связи C^2—C^3 значительно больше нуля.

q_r	1	1	1	1	
p_{rs}		0,89	0,47	0,89	
	CH_2	$=CH-$	$-CH=$	CH_2	
F_r	0,84	0,37	0,37	0,84	

Порядок π-связей свидетельствует, что для системы бутадиена характерны значительно выравненные (делокализованные) связи. Это подтверждается длиной связей.

Свободные валентности F_r показывают, что большей реакционной способностью должны обладать концевые углеродные атомы сопряженной системы.

Квантово-химические характеристики π-электронной системы бутадиена могут быть использованы для оценки электронодонорных свойств и энергии возбуждения.

В сопряженных системах ВЗМО имеет более высокую энергию, чем в несопряженных (значение энергии имеет знак «минус»). Так как энергия ионизации равна энергии орбитали с обратным знаком, она меньше энергии ионизации несопряженных систем:

	$E_{ВЗМО}$	ЭИ, эВ
$CH_2=CH_2$	$\alpha+\beta$	10,5
$CH_2=CH-CH=CH_2$	$\alpha+0,618\beta$	9,1

Энергия возбуждения определяется разностью энергий $E=E_{ВЗМО}-E_{НСМО}$ и характеризует переход молекулы в первое возбужденное состояние $S_0 \rightarrow S_1$. При поглощении кванта света происходит переход электрона с ВЗМО на НСМО. Для сопряженных систем ΔE меньше, чем для несопряженных, и поглощение наблюдается при бо́льших длинах волн.

	$E_{ВЗМО}-E_{НСМО}$	Поглощение в УФ-спектре, эВ	Поглощение в УФ-спектре, нм
$CH_2=CH_2$	2β	6,9—6,2	180—200
$CH_2=CH-CH=CH_2$	$1,236\beta$	5,7—5,6	217—220

Имеются определенные трудности в правильном изображении строения сопряженных систем с помощью классических структурных формул. Поэтому иногда используется пунктирное изображение делокализованных связей или изогнутые стрелки:

$CH_2=CH-CH=CH_2$ — Формула не показывает, что связь C^2-C^3 приобрела частичный π-характер

$CH_2 \overset{\cdots}{—} CH \overset{\cdots}{—} CH \overset{\cdots}{—} CH_2$ — Формула с полностью делокализованными связями не показывает, что длины связей не одинаковы и π-порядки связей различны

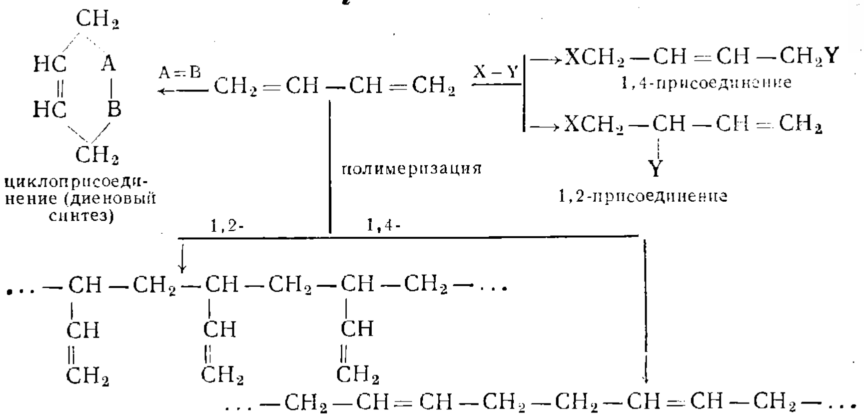
$CH_2=CH-CH=CH_2$ (с изогнутой стрелкой) — Показано взаимодействие π-связей

$\overset{\delta+}{CH_2}=CH-CH=\overset{\delta-}{CH_2}$ (с изогнутыми стрелками) — Показан сдвиг электронной плотности по системе сопряженных связей, который происходит под влиянием внешних поляризующих факторов.

Ни одно из графических изображений структуры не дает полной картины, отражающей характер и природу связей сопряженной системы. Это было уже показано на примере аллильной системы (см. гл. II. 4.9). Только использование квантово-химических параметров позволяет дать исчерпывающую информацию.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАДИЕНОВ-1,3

Для алкадиенов-1,3 характерны различные реакции присоединения, в том числе важная реакция полимеризации, которая приводит к синтетическому каучуку:



Своеобразность алкадиенов-1,3 состоит в том, что присоединение происходит в двух направлениях: 1,2- и 1,4-присоединение. Соотношение изомерных продуктов присоединения определяется температурой реакции, полярностью растворителя, характером реагента.

1. Гидрирование. Алкадиены-1,3 каталитически гидрируются с образованием алкенов и алканов:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} \left[\begin{matrix} \rightarrow CH_2=CH-CH_2CH_3 \\ \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3 \end{matrix}\right] \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

2. Присоединение электрофильных реагентов. К алкадиенам-1,3 присоединяются галогеноводороды, галогены и другие электрофильные реагенты. Эти реакции часто сопровождаются побочным процессом — полимеризацией. В результате присоединения образуются как 1,2-, так и 1,4-продукты. Здесь будет рассмотрено только бромирование.

Известно, то при бромировании бутадиена получается смесь 3,4-дибромбутена-1 и 1,4-дибромбутена-2. Их соотношение определяется температурой реакции:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+Br_2 \xrightarrow{\text{в растворе } CCl_4} BrCH_2-\underset{\displaystyle Br}{CH}-CH=CH_2+BrCH_2-CH=CH-CH_2Br$$

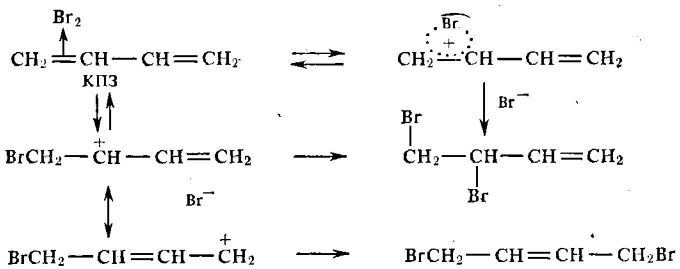
При 40 °С . . .	20 %	80 %
При −80 °С . . .	80 %	20 %

При низких температурах получается больше того продукта, скорость образования которого выше (так называемый кинетически контролируемый продукт реакции). При высоких температурах

образуется термодинамически более стабильный продукт (термодинамически контролируемый продукт реакции).

Понятие «кинетический контроль» означает, что соотношение продуктов реакции определяется относительными скоростями параллельных реакций, приводящих к их образованию. Понятие «термодинамический контроль» означает, что соотношение продуктов реакции определяется константами равновесия их взаимного превращения или взаимного превращения промежуточных продуктов.

Реакция присоединения идет через образование КПЗ, который может превращаться в конечный продукт аналогично алкенам (см. гл. II. 4). В таком случае может образоваться только продукт 1,2-присоединения. Возможно превращение КПЗ в стабилизированный сопряженный карбокатион, который дает продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения. Образование промежуточного карбокатиона более вероятно при повышенной температуре и в полярных растворителях:



Строение промежуточного карбокатиона аллильного типа может быть изображено резонансными формулами, как в схеме, или точечными делокализованными связями и дробными зарядами:

$$BrCH_2—\overset{\delta+}{C}H\cdots CH\cdots\overset{\delta'+}{C}H_2 \qquad \delta+\delta'=1$$

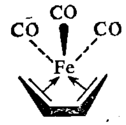
Аналогично могут быть рассмотрены реакции с другими электрофильными реагентами.

3. Образование π-комплексов металлов. Алкадиены-1,3 очень легко образуют комплексы с производными металлов (солями, карбонилами). Например, легко получается π-комплекс бутадиена с солями платины: $K_2[(CH_2=CH—CH=CH_2)Pt_2Cl_6]$.

Важное значение имеет комплекс с хлоридом меди (I) CuCl — желтое вещество состава $[CH_2=CH—CH=CH_2]Cu_2Cl_2$. Легкое образование этого π-комплекса используют в практике для выделения бутадиена из газовых смесей. При разложении комплекса получают чистый бутадиен. Аналогичный комплекс образует изопрен.

В упомянутых комплексах алкадиены-1,3 связаны с двумя атомами металла.

Необычно стабильный π-комплекс образуется при взаимодействии бутадиена с карбонилами железа: $[CH_2=CH—CH=CH_2]\,Fe(CO)_3$.



π-комплекс

Рентгенографические исследования показали, что в этом комплексе бутадиен существует в *цис*-форме и все связи С — С стали равной длины (0,145 нм). Бутадиен здесь выступает как четырехэлектронный лиганд (гл. X. Д.2). Группировка $Fe(CO)_3$ находится над плоскостью молекулы бутадиена.

4. Полимеризация. Алкадиены-1,3 легко полимеризуются в присутствии свободных радикалов или некоторых металлорганических соединений. Полимеризация обычно происходит по свободнорадикальному или по анионному механизму. В присутствии щелочных металлов осуществляется анион-радикальный механизм. В принципе полимеризация может идти и по катионному механизму.

Обычно полимеризация происходит как 1,4-присоединение, но с примесью 1,2-полимера. В приведенных ниже реакциях показано образование только 1,4-полимера.

Активный свободный радикал присоединяется к молекуле алкадиена-1,3 и образует новый сопряженный свободный радикал аллильного типа, который относительно стабилен, но способен присоединиться к другой молекуле алкадиена-1,3. Так возникает цепь полимеризации:

$$R\cdot + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow RCH_2-CH=CH-\dot{C}H_2 \xrightarrow{CH_2=CH-CH=CH_2}$$
$$\longrightarrow RCH_2-CH=CH-CH_2CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2 \xrightarrow{CH_2=CH-CH=CH_2}$$
$$\longrightarrow RCH_2-CH=CH-CH_2CH_2-CH=CH-CH_2CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2$$

В промежуточно образующемся свободном радикале происходит делокализация неспаренного электрона:

$$RCH_2—CH=CH—\dot{C}H_2 \longleftrightarrow RCH_2—\dot{C}H—CH=CH_2$$

$$\text{или}\quad RCH_2—\overset{\delta(\cdot)}{C}H\cdots CH\cdots\overset{\delta'(\cdot)}{C}H_2, \quad \text{где}\quad \delta+\delta'=1$$

Свободные радикалы из реакционной среды исчезают в результате димеризации или диспропорционирования. Полимерная цепь может быть изображена следующим образом:

$$RCH_2-CH=CH-CH_2-[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-CH=CH-CH=CH_2$$

В общем случае концевые группы могут быть разными.

Свободные радикалы в реакционной среде генерируют разложением пероксидов.

В присутствии металлического натрия осуществляется полимеризация по анион-радикальному механизму. Анион-радикал бутадиена образуется при взаимодействии натрия с молекулой бутадиена, при этом атом натрия выступает как сильнейший электронодонор:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + \cdot Na \longrightarrow [CH_2=CH-CH=CH_2]^{\dot{-}}\, Na^+$$

Неспаренный электрон использует НСМО бутадиена (Ψ_3) и является делокализованным. Наибольшая плотность его на первом и четвертом атомах углерода. Анион-радикал присоединяется к другой

молекуле бутадиена и вызывает полимеризацию по радикальному механизму. Полимеризация обычно осуществляется на поверхности металла, причем образуются значительные количества 1,2-полимера.

Полимеризацию инициируют металлорганические соединения. Например, натрий- или литийорганические соединения инициируют полимеризацию по карбанионному механизму. Активной частицей продления цепи полимеризации здесь является карбанион:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Na^+ :R^- \longrightarrow :\bar{C}H_2{-}CH{=}CH{-}CH_2R$$

$$\downarrow Na^+,\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

$$Na^+ :\bar{C}H_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2R \longrightarrow \ldots$$

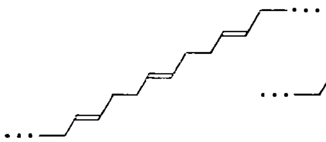
Карбанион является сопряженной частицей аллильного типа, правильно его структура изображается делокализованными связями:

$$\overset{\delta-}{CH_2} \cdots CH \cdots \overset{\delta'-}{CH}{-}CH_2R \qquad (\delta + \delta' = 1)$$

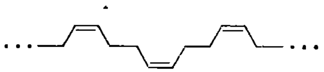
Реакции полимеризации с карбанионным механизмом принадлежат к реакциям нуклеофильного присоединения к алкадиенам-1,3.

На катализаторах Циглера — Натта (алюминий- и титанорганические соединения) алкадиены-1,3 полимеризуются очень легко, при этом в основном образуются стереорегулярные полимеры.

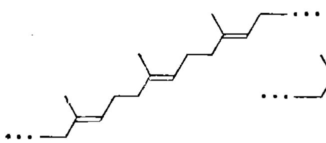
Макромолекулы полиалкадиенов могут иметь различное пространственное строение:



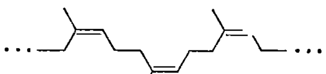
транс-полибутадиен



цис-полибутадиен



транс-полиизопрен



цис-полиизопрен

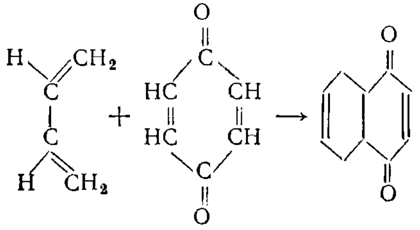
Здесь показаны стереорегулярные *цис*- и *транс*-полиалкадиены. В присутствии катализаторов Циглера — Натта в основном образуются *цис*-полиалкадиены.

В процессе полимеризации по свободнорадикальному механизму образуются полимеры с нерегулярной структурой.

При полимеризации алкадиенов-1,3 в смеси с производными алкенов происходит совместная полимеризация (сополимеризация) и образуются полимеры со смешанной цепью (сополимеры), например полибутадиенстирол (см. гл. VI. А.5).

5. Диеновый синтез. Алкадиены-1,3 могут присоединяться к двойной (или тройной) связи с образованием циклического продук-

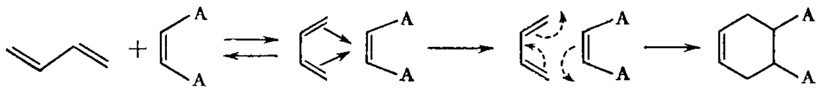
та (циклоприсоединение [2+4]). Легко происходят реакции алкадиенов-1,3 с соединениями, содержащими активированную двойную связь (акцепторные или донорные заместители). Впервые такую реакцию наблюдали немецкие химики О. Дильс и К. Альдер (1928) при взаимодействии бутадиена с *п*-бензохиноном или малеиновым ангидридом:



п-бензохинон

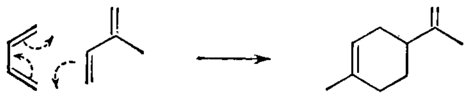
Происходит циклоприсоединение. Такую реакцию называют *диеновым синтезом* или *реакцией Дильса — Альдера.*

Предполагают, что первой ступенью реакции является образование КПЗ, затем следует согласованное циклоприсоединение (перициклическая реакция, см. гл. V. Г):



КПЗ

Удается осуществить также диеновый синтез между двумя молекулами диенов-1,3. Например, изопрен может образовать циклический димер — дипентен:



1-метил-4-изопропенилциклогексен (дипентен)

Иногда диеновый синтез может быть обратимым. При нагревании продукт присоединения распадается на компоненты (ретродиеновый синтез).

4. КАУЧУК

Натуральный каучук представляет собой эластичную при низких температурах, пластичную при более высоких температурах массу, которую получают из молочного сока латекса бразильской гевеи (Hevea brasiliensis). В этом соке в виде эмульсии находится каучук. Из эмульсии при нагревании получают эластичную массу — каучук-сырец. Это умели делать уже древние индейцы Южной Америки. Первым европейцем, ознакомившимся с каучуком, был Х. Ко-

лумб. Подробно свойства каучука описывал французский исследователь Ш. Кондамин в 1735 г. Первое практическое использование каучука нашел К. Макинтош (1823)—при пропитывании ткани раствором каучука он получил водонепроницаемый материал. Наибольшее значение имело открытие Ч. Гудьира (1839). Он обнаружил, что при обработке каучука серой или серусодержащими соединениями получается материал с отличными механическими свойствами — *резина*. Этот процесс был назван *вулканизацией*.

В настоящее время потребителями каучука и резины являются шинная промышленность, производство изоляционных материалов, обувная промышленность и т. д.

Исследования по установлению строения каучука и созданию методов получения синтетического каучука длились более чем 100 лет. В 1826 г. М. Фарадей установил, что каучук состоит только из углерода и водорода, а Г. Вильямс в 1860 г. при сухой перегонке каучука получил изопрен. Строение каучука окончательно установил немецкий химик Г. Штаудингер (1924). Оказалось, что каучук является полимером изопрена:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-[-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-]_n-CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

где $n=1500...2200$ (молекулярная масса 100 000. . .150 000). Натуральный каучук состоит из смеси молекул полиизопрена различной длины. Позже на основе рентгеноструктурного анализа было установлено, что натуральный каучук имеет строение *цис*-полиизопрена. В природе встречается также *транс*-полиизопрен, называемый *гуттаперчей*, который имеет худшие механические свойства.

Уже начиная с 1878 г. изучалась полимеризация алкадиенов-1,3 с целью получения синтетического каучука, так как было достаточно данных о том, что каучук представляет собой высокомолекулярный ненасыщенный углеводород. До 1916 г. были разработаны различные способы полимеризации в присутствии как Na или K, так и свободных радикалов для неразбавленных алкадиенов-1,3 и для водных эмульсий. Но для обеспечения промышленного производства синтетического каучука необходимы также промышленные методы получения алкадиенов-1,3.

В 1916 г. в Германии был впервые разработан промышленный метод получения синтетического каучука полимеризацией 2,3-диметилбутадиена. Так называемый «метилкаучук» имел много отрицательных свойств, и его в настоящее время не производят.

Первый промышленный метод производства бутадиенового каучука был разработан советским химиком С. В. Лебедевым в 1927 г. Бутадиен он получал из этилового спирта, а полимеризация велась в присутствии Na. В 1931 г. была выпущена экспериментальная партия, а в 1932 г. началось промышленное производство. В период с 1938 по 1942 г. крупное производство синтетического каучука выросло в Германии и США. В Германии в основном получали сополимер бутадиена со стиролом (винилбензолом).

Начиная с 1950 г. исследовалась возможность получения стереорегулярного каучука. Впервые стереорегулярную полимеризацию изопрена в присутствии лития наблюдал советский химик А. Коротков. В последующие годы при использовании комплексных катализаторов Циглера — Натта было разработано промышленное производство стереорегулярного полиизопрена. В СССР промышленная партия этого каучука была выпущена в 1963 г. (каучук СКИ-3). По свойствам этот синтетический каучук не уступал натуральному.

В 1956 г. под руководством советского химика В. Долгоплоска была разработана методика стереорегулярной полимеризации бутадиена и получения *цис*-бутадиенового каучука (дивинилкаучук, СКД). По эластичности СКД не уступает СКИ-3, но превышает его в устойчивости при низких температурах и износостойкости.

В настоящее время производят не только изопреновый и бутадиеновый каучуки. При полимеризации 2-галоген-1,3-бутадиенов получают хлоропреновый или фторопреновый каучук. Известны и другие сополимеры — бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный каучук и др.

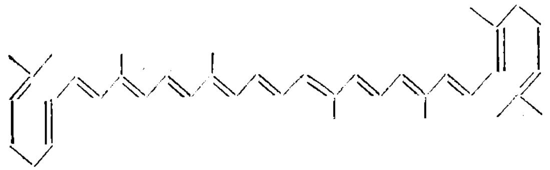
Мировое производство синтетического каучука превышает 5 млн. т. в год и имеет тенденцию к росту.

В. ПОЛИЕНЫ

Углеводороды с несколькими двойными связями в молекуле называются *полиенами*. Одним из примеров полиенов с несопряженными двойными связями является макромолекула каучука. Своеобразными соединениями являются сопряженные полиены. Методы их синтеза сложные. Многие полиены и их производные существуют в природе.

В молекуле полиена с сопряженными двойными связями π-электронная система становится подвижной. В результате понижаются энергия ионизации и энергия возбуждения молекулы. Многие сопряженные полиены являются окрашенными соединениями. Это связано с уменьшением энергии ВЗМО и сближением ВЗМО и НСМО (рис. 61).

В помидорах присутствует полиен *ликопин* $C_{40}H_{56}$, который придает плоду красный цвет. Ликопин найден также в других растениях и в веществах животного происхождения. Ликопин представляет собой красно-фиолетовое кристаллическое вещество с т. пл. 175 °С. Строение ликопина выяснил П. Каррер (1931):



Можно отметить, что большие сопряженные системы весьма устойчивы к действию различных реагентов и полимеризация не на-

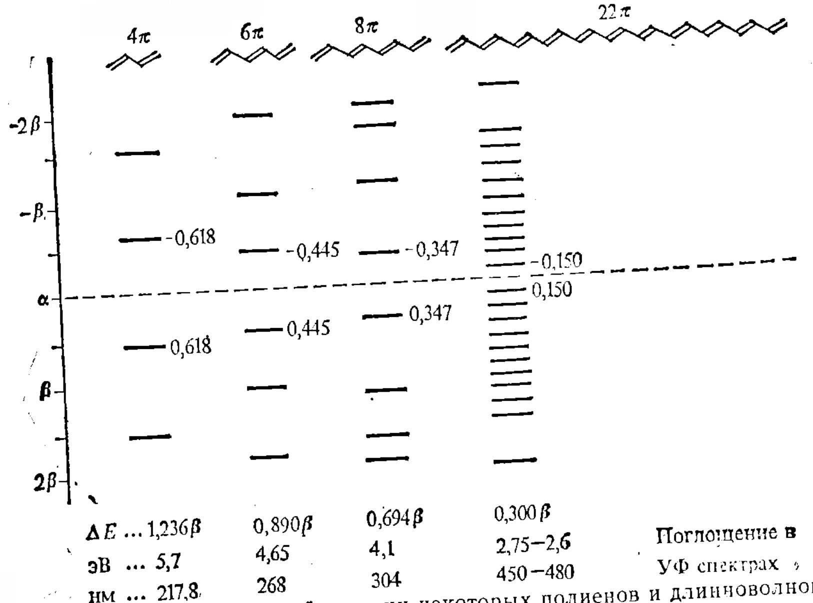
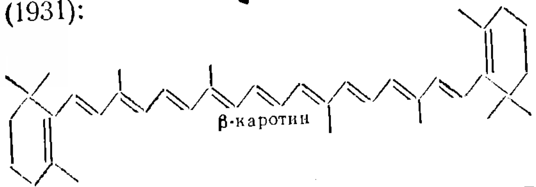


Рис. 61. Диаграммы уровней энергии некоторых полиенов и длинноволновые максимумы поглощения в электронных спектрах

блюдается. В реакциях превращения происходят лишь на концах цепи. По-видимому, разрушение большой сопряженной системы связано с определенным проигрышем в энергии.

Полиен β-каротин $C_{40}H_{56}$ распространен в природе, находится в растениях, например моркови, и в веществах животного происхождения. β-Каротин представляет собой фиолетовое кристаллическое вещество с т. пл. 183°C. Строение β-каротина выяснил П. Каррер (1931):



Максимумы поглощения каротина в УФ-спектрах находятся при 478 нм (ε = 122 000) и 452 нм (ε = 319 000).

Из β-каротина в организме образуется витамин А (гл. XIV.B.3).

Глава IV

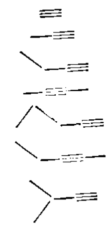
АЛКИНЫ

Углеводороды с тройной связью в открытой цепи углеродных атомов называют *алкинами* или *ацетиленами*. Их общая формула такая же, как для алкадиенов, — C_nH_{2n-2}.

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Названия алкинов образуют, заменяя в названиях алканов суффикс *-ан* на *-ин*. Для первого представителя ряда алкинов C_2H_2 сохраняется тривиальное название *ацетилен*, поэтому иногда гомологи ацетилена называют как замещенные ацетилены (рациональная номенклатура) и тройную связь иногда называют ацетиленовой связью. В табл. 12 приведены названия простейших алкинов.

Таблица 12. **Простейшие представители алкинов**

Структурная формула	Номенклатура: ИЮПАК	Номенклатура: рациональная	Сокращенное изображение формул
$H-C\equiv C-H$	Этин, ацетилен	Ацетилен	
$CH_3-C\equiv C-H$	Пропин	Метилацетилен	
$CH_3CH_2-C\equiv C-H$	Бутин-1	Этилацетилен	
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	Бутин-2	Диметилацетилен	
$CH_3CH_2CH_2-C\equiv C-H$	Пентин-1	Пропилацетилен	
$CH_3CH_2-C\equiv C-CH_3$	Пентин-2	Метилэтилацетилен	
$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}-H$	3-Метилбутин-1	Изопропилацетилен	

Углеродная цепь алкинов нумеруется таким образом, чтобы тройная связь получила наименьшую цифру.

Названия остатков алкинов образуют, присоединяя суффикс *-ил*, следовательно, алкинил:

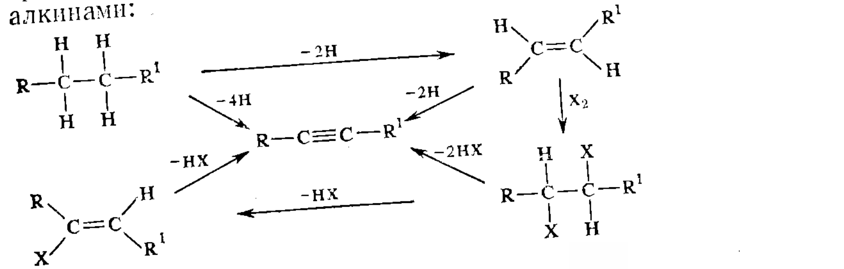
$H-C\equiv C-$ этинил

$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}-$ пропинил-1

$\overset{3}{H}-\overset{3}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_2-$ пропинил-2 (пропаргил)

2. ПОЛУЧЕНИЕ

Алкины получают главным образом реакцией отщепления. Ацетилен имеет несколько специфических методов получения. Ниже приведена схема генетической связи между алканами, алкенами и алкинами:



1. Прямой синтез. Для получения ацетилена может быть использован прямой синтез из элементов:

$$2C + H_2 \rightleftarrows H-C\equiv C-H$$

Равновесие этой реакции сдвинуто вправо только при очень высоких температурах, выше 3000 °С. Реакция осуществляется в электрической дуге между угольными электродами в атмосфере водорода (М. Бертло, 1860). Реакция имеет только теоретическое значение.

2. Реакции пиролиза (промышленный метод). Ацетилен получается при пиролизе метана или этана (этилена):

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ °C} H-C\equiv C-H + 3H_2$$

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow{t°} CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{t°} H-C\equiv C-H + 2H_2$$

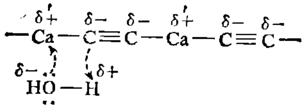
При нагревании метана до 1500°С образуется ацетилен. Время нагревания должно быть очень коротким, так как ацетилен при этой температуре быстро распадается на углерод и водород. Поэтому необходимо быстрое охлаждение продуктов пиролиза.

3. Реакции карбидов (промышленный метод). В реакции карбидов металлов с водой образуются алкины. Карбид кальция образует ацетилен (Ф. Велер, 1862):

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow H-C\equiv C-H + Ca(OH)_2$$

Аналогично реагируют SrC_2 и BaC_2.

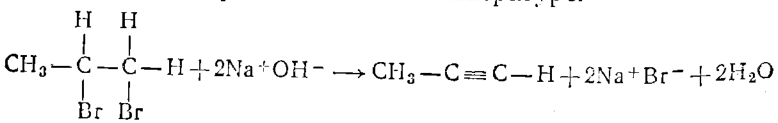
Карбид кальция можно рассматривать как металлорганическое соединение, содержащее сильно полярную связь углерод — металл:



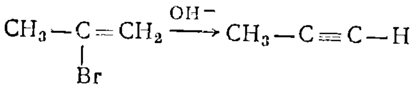
Карбид магния Mg_2C_3 с водой образует пропин:

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \longrightarrow CH_3-C\equiv C-H + 2Mg(OH)_2$$

4. Реакции отщепления. Отщепление атомов галогена от галогеналканов или галогеналкенов является общей реакцией получения алкинов. Реакция происходит в присутствии концентрированной щелочи при повышенной температуре:



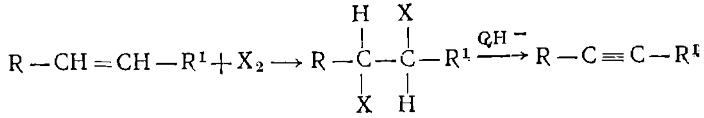
1,2-дибромпропан



2-бромпропен

Дигалогеналканы получаются из алкенов в реакциях присоединения. Так можно написать общую схему превращения алкенов в

алкины:



Механизмы реакции отщепления описаны на с. 233, 242.

5. Алкилирование алкинов. При замещении водородного атома в алкинах могут быть получены замещенные алкины, удлинена цепь углеродных атомов. Это возможно через металлорганические производные алкинов (ацетилениды) (см. гл. IV.4.3):

$$R-C\equiv C-H \longrightarrow R-C\equiv C-M \xrightarrow{R^1-X} R-C\equiv C-R^1 + MX$$

(здесь М — металл, X — галоген).

В присутствии солей палладия происходит непосредственная реакция $RC\equiv CH$ с $R'X$.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА СВЯЗЕЙ

Алкины представляют собой бесцветные газы или жидкости. Начиная с C_{17} алкины являются кристаллическими веществами (табл. 13).

Таблица 13. **Физические константы некоторых алкинов**

Структурная формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^t
$H-C\equiv C-H$	—80,8 (170 кПа)	—83,8 (возгонка)	0,6200 (—84°С)
$CH_3-C\equiv C-H$	—101,5	—23,3	0,6785 (—27°С)
$CH_3CH_2-C\equiv C-H$	—130	8,6	0,6680 (0°С)
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	—32,3	27,2	0,6880 (25°С)

Для алкинов характерна бóльшая молекулярная рефракция, чем у алкенов: $R_{C=C}=4{,}17$, $R_{C\equiv C}=5{,}96$. Это свидетельствует о бóльшей поляризуемости тройной связи.

Термохимическая энергия тройной связи меньше, чем сумма энергий трех ординарных связей (табл. 14).

Таблица 14. **Термохимическая энергия углерод-углеродных связей**

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Энергия в расчете на одну связь, кДж/моль
$C-C$	344	344
$C=C$	615	307,5
$C\equiv C$	812	270,7

Термохимические данные свидетельствуют о том, что тройная связь менее стабильна, чем двойная. Сам ацетилен — термодинамически неустойчивое соединение. Жидкий ацетилен способен к взрывообразному распаду на углерод и водород.

Энергия ионизации ацетилена больше, чем этилена. Это означает, что электрон на ВЗМО связан крепче, чем у этилена (энергия орбитали больше).

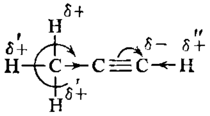
ЭИ ацетилена резко снижается при введении алкильных групп:

Углеводород	CH_3-CH_3	$CH_2=CH_2$	$HC\equiv CH$	$H_3C-C\equiv CH$
ЭИ, эВ	11,6	10,5	11,4	10,4

Молекула ацетилена неполярна, но при введении одной алкильной группы появляется значительный дипольный момент. Это свидетельствует о большей поляризации молекулы, чем в случае замещенных этиленов:

Соединение	$CH_3-CH=CH_2$	$CH_3-C\equiv C-H$	$(CH_3)_3C-C\equiv C-H$
μ, Кл·м·10^{30}	1,17	2,51	2,17
μ, D	0,35	0,75	0,65

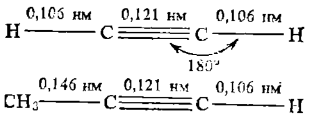
Алкильные электронодонорные группы поляризуют тройную связь больше, чем двойную, углеродный атом в тройной связи имеет большую электроотрицательность, чем в двойной:



Увеличение электроотрицательности углеродного атома при переходе от этана к ацетилену подтверждается увеличением дипольного момента связи С—Н ($\delta<\delta'<\delta''$):

Соединение	$R_3C^{\delta-}-H^{\delta+}$	$R_2C=C^{\delta'-}(R)-H^{\delta'+}$	$R-C\equiv C^{\delta''-}-H^{\delta''+}$
μ, Кл·м·10^{30}	1,00	2,10	3,51
μ, D	0,3	0,63	1,05

Электронографические исследования показали, что ацетиленовая группировка имеет линейное строение (дигональный углеродный атом):



Тройная связь значительно короче двойной связи.

Строение молекулы ацетилена объясняется исходя из представлений о *sp*-гибридизации углеродного атома (рис. 62).

В электронных спектрах поглощения алкины имеют полосу при 170—180 нм ($\pi\rightarrow\pi^*$-переход), в обычной УФ-области они прозрачны.

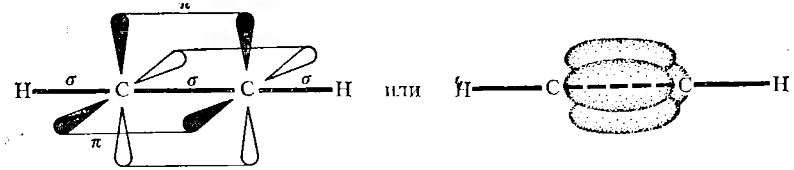


Рис. 62. Образование π-связей в молекуле ацетилена

В ИК-спектрах характерны валентные колебания связи $C\equiv C$ при 2100—2260 см$^{-1}$ (обычно малоинтенсивное поглощение) и связи $\equiv C-H$ при 3270—3330 см$^{-1}$.

В спектрах ПМР химический сдвиг атома водорода $\equiv C-H$ равен 1,7—2 м. д.

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Алкины вступают в реакции присоединения как с электрофильными, так и нуклеофильными реагентами, в том числе в реакции димеризации, циклоолигомеризации, полимеризации и окисления (рис. 63). Важны реакции присоединения СО (карбонилирование). В от-

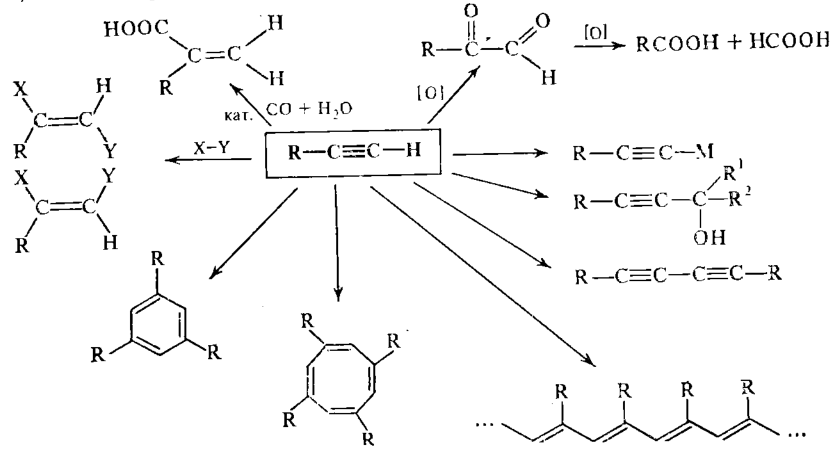


Рис. 63. Характерные реакции алкинов

личие от алкенов у алкинов с тройной связью на конце молекулы (терминальные алкины) имеется реакционноспособная группировка $\equiv C-H$ и возможны реакции с участием этого «ацетиленового водорода».

1. Реакции присоединения. а) Гидрирование. Алкины присоединяют водород в присутствии катализатора (Ni, Pt, Pd). Гидрирование осуществляется ступенчато:

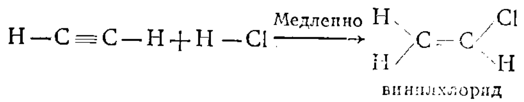
$$R-C\equiv C-R^1+H_2 \xrightarrow{\text{Кат.}} \underset{R}{\overset{H}{>}}C=C\underset{H}{\overset{R^1}{<}} \xrightarrow[\text{Кат.}]{+H_2} R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-R^1$$

Обычно реакция происходит нестереоселективно и образуются как *цис*-, так и *транс*-продукты.

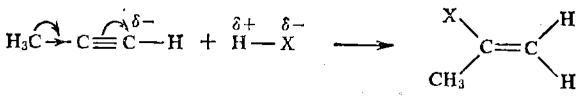
б) Взаимодействие с электрофильными реагентами. Активность алкинов к электрофильным реагентам (сильные кислоты, галогены, ионы тяжелых и переходных металлов и др.) меньше, чем активность соответствующих алкенов. Наименее реакционноспособным является ацетилен, его алкильные производные обладают бо́льшей активностью. Это согласуется с высоким значением энергии ионизации ацетилена и более низкими значениями ЭИ алкинов.

Здесь рассмотрены некоторые реакции с Н-электрофилами (сильными кислотами) и присоединение галогенов. Гидроборирование см. гл. XI.A.

Реакции с Н-электрофилами. Взаимодействие с галогеноводородами (гидрогалогенирование) идет медленно, особенно для ацетилена. Вероятно, это объясняется уменьшенным сродством тройной связи к протону:

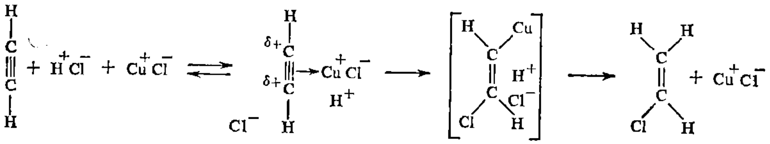


Алкилпроизводные ацетилена реагируют быстрее и согласно правилу Марковникова (в соответствии с полярностью тройной связи):



Как правило, происходит *транс*-присоединение.

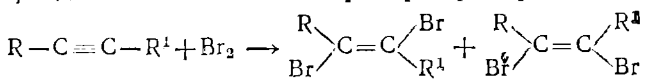
Реакцию присоединения галогеноводородов к тройной связи резко ускоряет присутствие солей одновалентной меди. Считают, что в этом случае тройная связь активируется образованием π-комплекса:



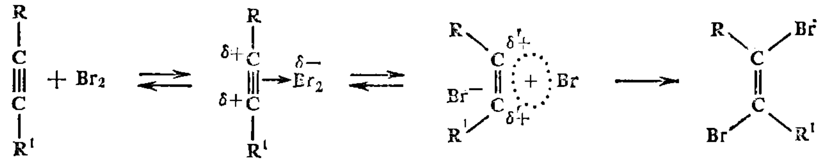
Здесь фактически происходит нуклеофильное присоединение к тройной связи, активированной ионом металла. Поэтому многие реакции присоединения к тройной связи, катализируемые ионами металлов (Cu^+, Hg^{2+}), могут рассматриваться как реакции нуклеофильного присоединения. Например, реакция с водными растворами серной кислоты происходит только в присутствии солей ртути и в итоге получается продукт присоединения воды (см. ниже).

Присоединение галогенов. Реакция происходит медленнее, чем в случае алкенов, при этом могут образоваться как *транс*-, так и

цис-дигалогеналкены. Например, бромирование:



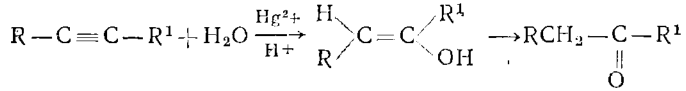
Механизм реакции присоединения галогенов к алкинам до конца не выяснен. По аналогии с реакциями присоединения к алкенам можно предположить, что сначала образуется КПЗ, в котором тройная связь активирована для атаки нуклеофильной частицей. При этом происходит предпочтительно *транс*-присоединение:



Не исключено, что в ходе реакции могут проявляться свободные радикалы (например, в процессе $Br_2 \rightarrow 2Br\cdot$) и реакция присоединения пойдет по свободнорадикальному пути (см. ниже).

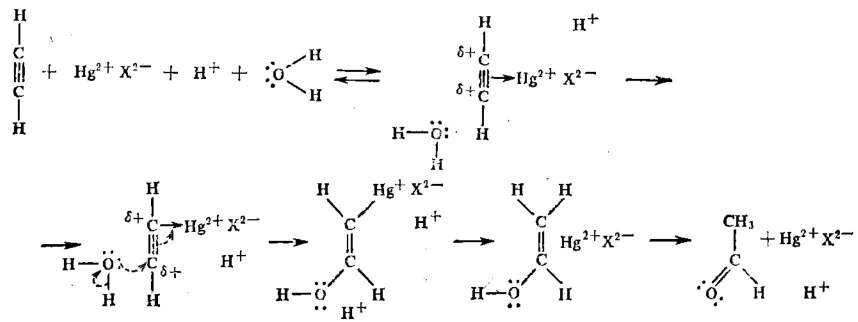
в) Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Ацетилен и его производные могут присоединять такие нуклеофильные реагенты, как вода, спирты, анионы карбоновых и других кислот, но в основном в присутствии катализаторов — солей меди (I) или ртути (II). Только в отдельных случаях при высоких температурах наблюдается некаталитическое присоединение нуклеофила (например, алкоксидов).

Алкины присоединяют воду в кислой среде в присутствии солей ртути (М. Г. Кучеров, 1881). Ацетилен в этой реакции дает уксусный альдегид, а другие алкины дают кетоны:

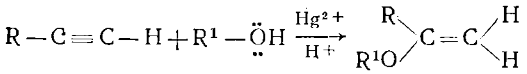


Первичным продуктом присоединения является енол (гл. XV.A), который быстро перегруппировывается в карбонильное соединение.

Вероятный механизм присоединения воды к ацетилену предполагает образование π-комплекса между ацетиленом и ионом ртути:

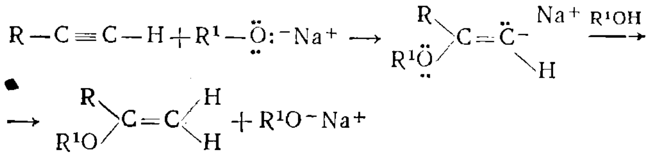


Алкины присоединяют спирты как в присутствии солей ртути или меди, так и в присутствии алкоксидов при нагревании. В этой реакции образуются простые алкенильные эфиры:

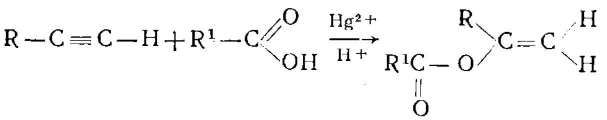


В случае ацетилена получаются виниловые эфиры $R'OCH{=}CH_2$.

В присутствии алкоголятов или щелочи осуществляется чистое нуклеофильное присоединение к тройной связи:

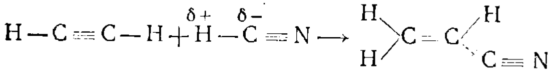


Алкины присоединяют карбоновые кислоты, при этом образуются сложные алкенильные эфиры:

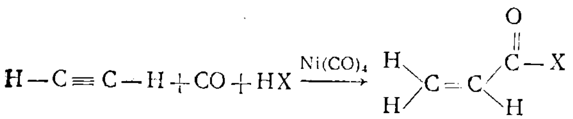


Уксусная кислота присоединяется к ацетилену с образованием винилацетата $CH_3COOCH{=}CH_2$ (см. гл. XXXIII.B.4).

В результате присоединения к ацетилену цианистого водорода образуется нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил):

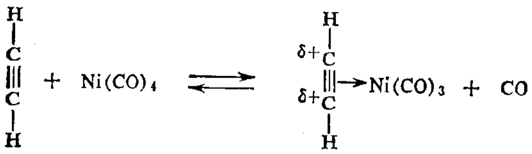


г) К а р б о н и л и р о в а н и е. В присутствии никелевых катализаторов алкины, в основном ацетилен, реагируют с оксидом углерода (В. Реппе, 1944—1949). В этой реакции в случае ацетилена образуются акриловая кислота или ее производные (эфиры, амиды):

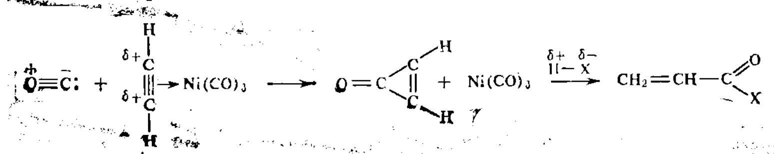


(здесь $X{=}OH$, OC_2H_5, NH_2).

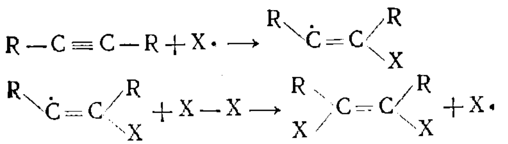
Реакцию катализирует тетракарбонил никеля, который активирует тройную связь в результате образования π-комплекса:



Затем следует присоединение CO. Предполагают, что в качестве промежуточного продукта образуется циклопропенон, который реагирует с водой, спиртом или аммиаком, присутствующими в реакционной среде:



д) Р е а к ц и и а л к и н о в с о с в о б о д н ы м и р а д и к а л а м и. Свободные радикалы легко присоединяются к тройной связи с образованием нового свободного радикала, который способен вступать в дальнейшие свободнорадикальные реакции:



Промежуточным продуктом здесь является свободный радикал нового типа — *алкенильный радикал*, у которого неспаренный электрон локализуется в sp^2-гибридной орбитали (рис. 64).

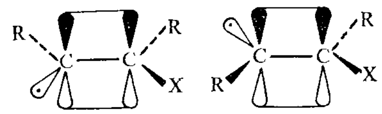
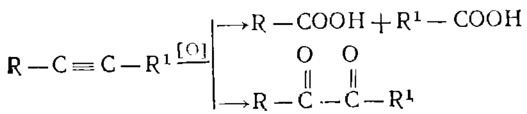


Рис. 64. Изомеры свободного алкенильного радикала

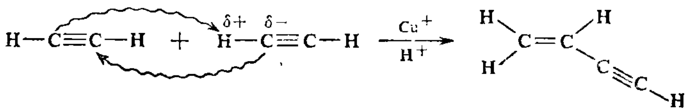
В результате присоединения свободного радикала образуется смесь двух изомерных алкенильных радикалов, которые приводят, в свою очередь, к образованию смеси *цис*- и *транс*-изомеров конечного продукта. В этом заключается принципиальное отличие гомолитической реакции присоединения к тройной связи от электрофильного присоединения. В последнем случае более вероятно *транс*-присоединение.

е) Р е а к ц и и о к и с л е н и я т р о й н о й с в я з и. Сильные окислители (перманганат калия, дихромат в кислой среде, озон) реагируют с алкинами. Конечным продуктом реакции являются карбоновые кислоты, происходит расщепление молекулы по тройной связи. В отдельных случаях удается изолировать продукты частичного окисления — α-дикетоны:



2. Димеризация, циклоолигомеризация и полимеризация алкинов. В присутствии катализаторов алкины могут образовывать димеры, циклические тримеры и тетрамеры, линейные полимеры. Роль катализаторов заключается в активации тройной связи и пространственной ориентации алкинов в реакциях циклизации.

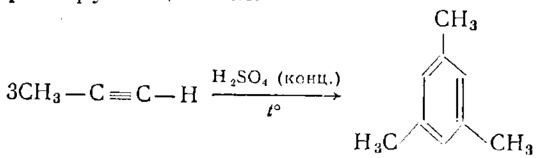
Ацетилен легко димеризуется в кислой среде в присутствии ионов Cu^+ (Ньюленд, 1931):



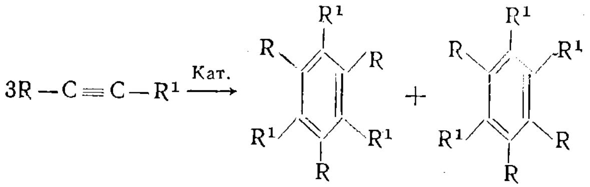
винилацетилен

Эта реакция рассматривается как присоединение молекулы ацетилена (или ацетиленид-иона) к активированной тройной связи. Образуется также дивинилацетилен $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$.

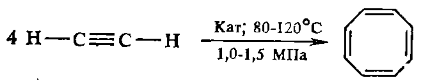
Циклотримеризация алкинов приводит к бензолу и его производным. Реакция осуществляется термически, в присутствии концентрированной серной кислоты или лучше всего в присутствии металлорганических катализаторов (соединения Cr, Ni, Co); труднее всего реагирует ацетилен:



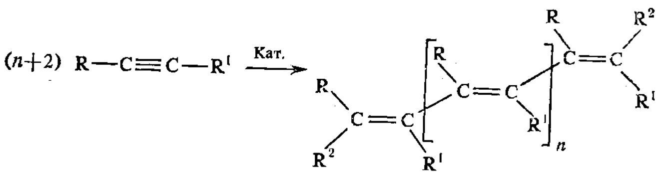
1, 3, 5-триметилбензол



При циклотетрамеризации ацетилена на катализаторе $Ni(CN)_2$ образуется циклооктатетраен и другие продукты (бензол и высшие циклоолигомеры) (В. Реппе, 1949):



В присутствии инициаторов (свободных радикалов) или особенно легко в присутствии специальных металлорганических катализаторов алкины полимеризуются. В результате образуются сопряженные полиены (полисопряженные системы):



Такие полисопряженные системы в виде порошка или пленки обладают своеобразными электрофизическими свойствами: повышенной электропроводностью, способностью повышать электропроводность при освещении (фотопроводимость). Такие материалы называют *органическими полупроводниками*. При обработке их парами галогенов или другими сильными электроноакцепторами (AsF_5) электропроводность резко повышается и материалы приобретают в определенном интервале температур металлические свойства (органические или синтетические металлы).

Своеобразная полимеризация возможна в случае ацетилена в присутствии ионов Cu^+ и окислителей:

$$nH-C\equiv C-H \xrightarrow[{[O]}]{Cu^+} H-[-C\equiv C-]_n-H$$

Молекула полимера состоит практически только из углеродных атомов в состоянии *sp*-гибридизации. Доказано, что в полимерной цепи встречаются только кумулированные двойные связи: ...C=C=C=C=C=C=... Этот полимер, названный *карбином*, может быть рассмотрен как новая аллотропная модификация углерода (рядом с алмазом и графитом).

3. Реакции по связи ≡C—H. а) Образование ацетиленидов. Благодаря значительной полярности связи C—H в присутствии сильного основания возможна ионизация ацетиленидов с образованием ацетиленид-иона:

$$R-C\equiv\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{H}+:B \rightleftarrows R-C\equiv C\colon^- + HB^+$$

В роли сильного основания могут выступать амид натрия $NaNH_2$, металлорганические соединения, иногда концентрированные растворы щелочей:

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow{Na^+\bar{N}H_2} R-C\equiv C\colon^- Na^+ + NH_3$$

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow{\overset{\delta-}{C}H_3-\overset{\delta+}{Mg}X} R-C\equiv\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{Mg}X + CH_4$$

$$R-C\equiv C-H \underset{}{\overset{Na^+\bar{O}H}{\rightleftarrows}} R-C\equiv C\colon^- Na^+ + H_2O$$

В присутствии щелочей ацетилениды образуются только в незначительных количествах.

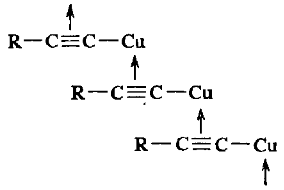
Реакцию ацетилена и алкинов с магнийорганическими соединениями открыл Ж. Иоцич (1902).

С ионами некоторых тяжелых металлов образуются малорастворимые ацетилениды, которые осаждаются из водных растворов. Например, из водных растворов солей меди (I) при пропускании ацетилена выпадает красно-бурый осадок, монозамещенные ацетилены образуют желтые ацетилениды меди; ацетилениды серебра являются бесцветными веществами:

$$H-C\equiv C-H+2Cu^+ \longrightarrow Cu-C\equiv C-Cu+2H^+$$
$$R-C\equiv C-H+Cu^+ \longrightarrow R-C\equiv C-Cu+H^+$$
$$R-C\equiv C-H+Ag^+ \longrightarrow R-C\equiv C-Ag+H^+$$

Ацетилениды меди и особенно серебра являются термически нестабильными соединениями. Производные самого ацетилена взрывчаты.

В ацетиленидах, как в настоящих металлорганических соединениях, связь углерод — металл может иметь различную полярность в зависимости от природы металла. В ацетиленидах натрия можно говорить об ионной связи, в ацетиленидах магния (реагентах Иоцича) имеется сильнополярная ковалентная связь, а в ацетиленидах меди и серебра связь малополярна. Поэтому их реакционная способность уменьшена и они образуются в водных растворах. Малая растворимость ацетиленидов меди и серебра в воде объясняется также сильным межмолекулярным взаимодействием донорно-акцепторного типа:



Ацетилениды используются в различных синтезах.

б) Алкилирование и арилирование. Ацетилениды реагируют с галогенпроизводными углеводородов как нуклеофильные реагенты и в реакции образуются замещенные ацетилены:

$$R-C\equiv\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{M}+R^1-X\longrightarrow R-C\equiv C-R^1+MX$$

В реакции могут быть использованы также ацетилениды меди, особенно при взаимодействии с иодуглеводородами. Иодарены вступают в реакцию арилирования алкинов только с ацетиленидами меди. Присутствие солей Pd позволяет осуществить реакцию непосредственно между $RC\equiv CH$ и R^1X.

1) Галогенирование. Взаимодействие алкинов $RC\equiv CH$ с галогеном в присутствии щелочи дает $RC\equiv CX$ (гл. IX.1).

г) Присоединение к альдегидам и кетонам. Ацетилен и монозамещенные ацетилены в присутствии KOH или NaOH присоединяются к карбонильной группе кетонов с образованием ацетиленовых спиртов (А. Е. Фаворский). В этой реакции ацетиленид-ион действует как сильный нуклеофильный реагент:

$$R-C\equiv C-H+\overset{+\,-}{KOH}\rightleftarrows R-C\equiv C:^-K^++H_2O$$

$$RC\equiv C:^-K^+ + (H_3C)(CH_3)C^{\delta+}{=}O^{\delta-}\longrightarrow RC\equiv C-C(CH_3)(O^-K^+)-CH_3\xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow RC\equiv C-C(CH_3)(OH)-CH_3$$

Наиболее широко используется реакция ацетилена с формальдегидом в водном растворе в присутствии ацетиленида меди под давлением (В. Реппе):

$$HC\equiv CH+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C=O\xrightarrow{\text{Кат.}}\underset{\text{пропаргиловый спирт}}{HC\equiv C-CH_2OH}\xrightarrow[\text{Кат.}]{H_2C=O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{бутин-2-диол-1,4}}{HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH}$$

д) Окисление. Ацетиленид-ион способен к окислению (отдаче электрона) с образованием свободного алкинильного радикала. При димеризации получаются *диины*:

$$R-C\equiv C:^-M^+\xrightarrow[-e^-]{[O]}R-C\equiv C\cdot\xrightarrow{R-C\equiv C\cdot}R-C\equiv C-C\equiv C-R$$

Практически реакция осуществляется кислородом воздуха в присутствии солей Cu (I). Рассмотренная выше реакция получения карбина из ацетилена принадлежит к этому же типу окислительной димеризации.

5. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Ацетилен является бесцветным, легко сжимаемым газом. Слабо растворим в воде (1,15 : 1), в спирте (6 : 1), умеренно — в ацетоне (25 : 1) и диметилформамиде (33,5 : 1). Особенно хорошо ацетилен растворим в ацетоне под давлением. Это используют для хранения и транспортировки ацетилена в баллонах. Баллоны наполнены пористой массой и ацетоном, в котором ацетилен растворяется под давлением 1,5. . .2,5 МПа (15. . .25 атм). Сжиженный ацетилен без разбавителя крайне опасен — может взорваться с большой силой.

Для получения ацетилена используют два метода. Реакция карбида кальция с водой применяется не только в лабораториях, но и для получения ацетилена в больших количествах для сварки и нужд химической промышленности. Для крупнотоннажного производства используют термоокислительный крекинг и электрокрекинг метана. В электрокрекинге метан пропускают через электрическую дугу между металлическими электродами с большой скоростью (около 1000 м/с), при температуре 1500...1600°С. Выходящие газы быстро охлаждают до 150...200°С впрыскиванием воды. Газы содержат по объему 13% ацетилена и 45% водорода, остальное составляет непрореагировавший метан.

Термоокислительный крекинг основан на термическом разложении метана в результате воздействия теплоты, выделяющейся при сгорании метана в присутствии недостаточного количества кислорода:

$$6CH_4+4O_2\longrightarrow H-C\equiv C-H+8H_2+3CO+CO_2+3H_2O$$

Температура газов в печи около 1500°С. Выходящие газы также подвергаются быстрому охлаждению. Газы содержат по объему

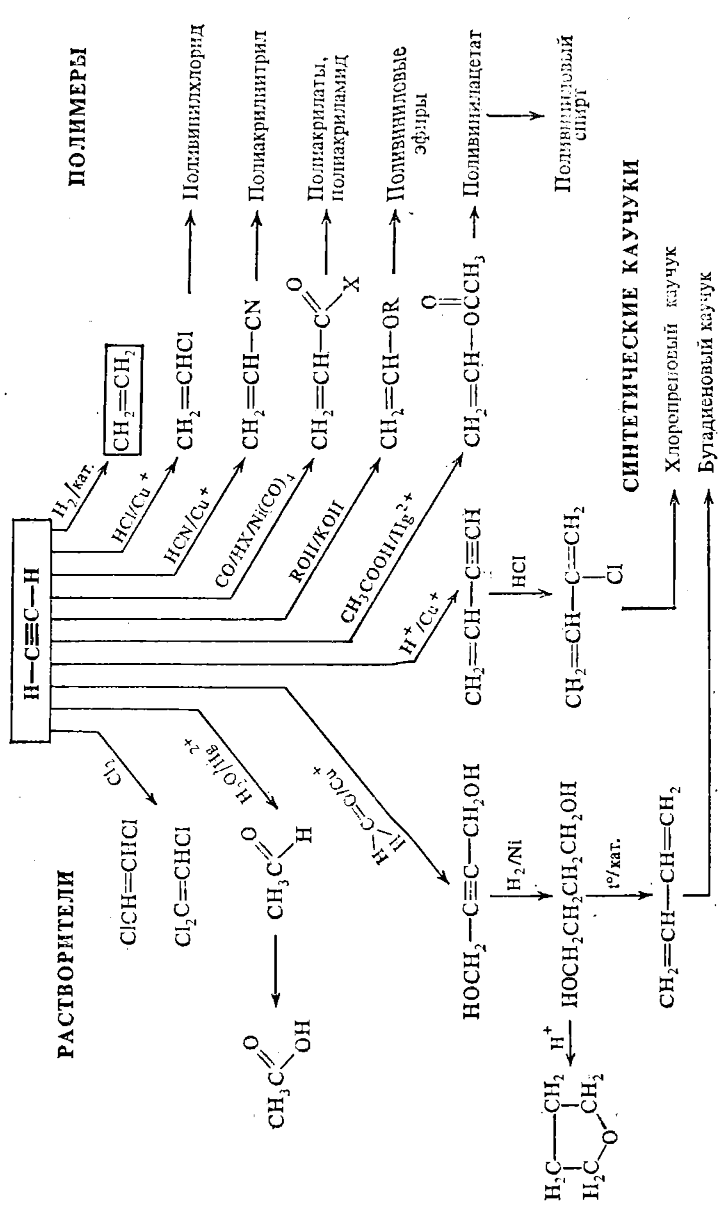


Рис. 65. Применение ацетилена

8% ацетилена, 54,5% водорода, 26% CO, небольшое количество CO_2 и метана.

Ацетилен из газовой смеси выделяется растворением в диметилформамиде под давлением 0,8...1 МПа (8...10 атм).

Ацетилен производится в больших количествах, его годовое производство в мире превышает 5 млн. т. Для промышленного органического синтеза используют около 70%, около 30% ацетилена расходуется для сварки и резания металлов (температура ацетилен-кислородного пламени около 3150°C). Использование ацетилена показано на рис. 65.

Глава V

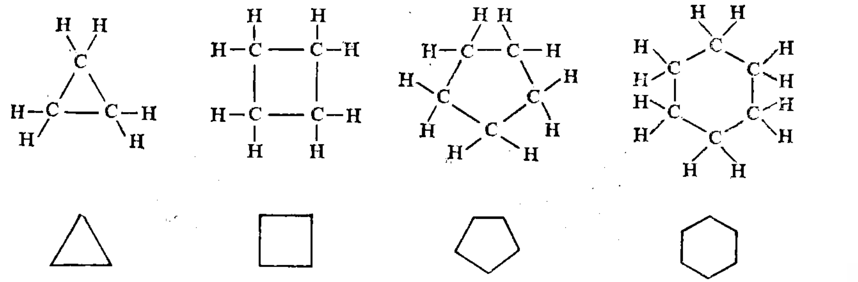
ЦИКЛОАЛКАНЫ, ЦИКЛОАЛКЕНЫ И ЦИКЛОАЛКАДИЕНЫ

Углеродные атомы в углеводородах могут располагаться не только в прямой или разветвленной цепи, но и образовывать циклы. Самыми простыми циклическими углеводородами являются *циклоалканы* с одним циклом, которые образованы от алканов отнятием двух водородных атомов и замыканием цикла. Общая формула для моноциклических циклоалканов такая же, как для алкенов — C_nH_{2n}. Но известны также циклоалканы, содержащие в молекуле два, три, четыре и больше циклов, соединенных между собой различными способами. Циклы могут иметь один, два, три или больше общих углеродных атомов. В результате общее число водородных атомов уменьшается, и общая формула многоциклических циклоалканов меняется от C_nH_{2n-2} до C_nH_n. Известны также циклические углеводороды с одной, двумя, тремя и более двойными связями в цикле, которые называются циклоалкенами, циклоалкадиенами, циклоалкатриенами и т. д.

КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Циклоалканы подразделяются в зависимости от величины цикла, числа циклов и способа соединения циклов.

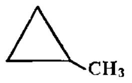
Названия моноциклических циклоалканов образуют от названий алканов с использованием префикса *цикло*-:



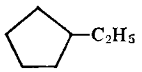
циклопропан　　циклобутан　　циклопентан　　циклогексан

Циклопропан и циклобутан иногда называют циклоалканами с малыми циклами. Число углеродных атомов в цикле не ограничивается шестью. Циклоалканы с большим числом углеродных атомов в цикле (более 14) называются *макроциклическими*. Наличие двойных связей в цикле обозначают таким же способом, как в случае алкенов и алкадиенов.

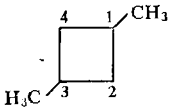
Из моноциклических циклоалканов образуют замещенные циклоалканы:



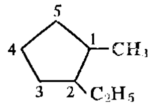
метилциклопропан



этилциклопентан



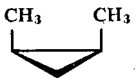
1,3-диметил-циклобутан



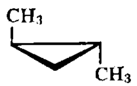
1-метил-2-этил-циклопентан

Если в молекуле циклоалкана два или более заместителей, называя соединение, углеродные атомы нумеруют.

Для дизамещенных планарных циклоалканов возможно различное пространственное расположение этих заместителей. Заместители могут располагаться по одной стороне плоскости цикла (*цис*-изомер) и на противоположных сторонах (*транс*-изомер), например:

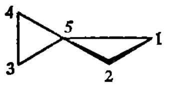


цис-диметилциклопропан

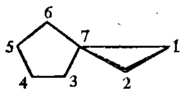


транс-диметилциклопропан

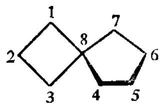
Циклоалканы с двумя общими циклами называются *бициклическими*. Если два цикла имеют один общий углеродный атом, такие соединения составляют класс *спироалканов*:



спиро[2.2]пентан



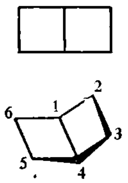
спиро[2.4]гептан



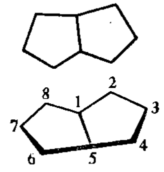
спиро[3.4]октан

Название спироалкана образуют из названия соответствующего алкана и цифрами в квадратных скобках указывают, сколько углеродных атомов находится по каждую сторону от общего (узлового) углеродного атома. Циклы в молекуле спироалкана размещены во взаимно перпендикулярных плоскостях, как это предопределяет sp^3-гибридизация узлового углеродного атома. Нумерацию спироалканов начинают всегда с меньшего цикла, а узловой атом нумеруют последним.

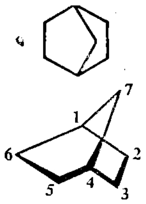
Если два цикла имеют два или больше общих углеродных атомов, такие соединения называются *бициклоалканами*. Иногда их называют *мостиковыми углеводородами*, так как два углеродных атома одного цикла как бы образуют мостик:



бицикло[2.2.0]гексан

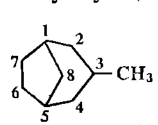


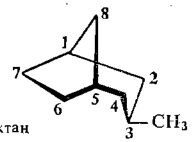
бицикло[3.3.0]октан



бицикло[2.2.1]гептан

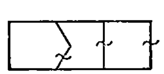
В название бициклоалкана в квадратных скобках включают три цифры, означающие число углеродных атомов в цепях, которые как бы тремя мостиками соединяют узловые углеродные атомы. Для названия замещенных углеродные атомы нумеруются, начиная с узлового углеродного атома. Сначала нумеруется главный цикл бициклоалкана (с наибольшим числом углеродных атомов), а потом мостиковые углеродные атомы. Нумерация идет от одного узлового углеродного атома ко второму узловому атому по наиболее длинному пути, например:



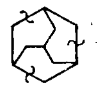


3-метилбицикло[3.2.1]октан

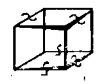
Возможны циклоалканы с тремя и более циклами (трицикло-, тетрацикло-), которые имеют два и более мостиков. Их номенклатура является сложной. Числительное три-, тетра- или пента- определяется числом связей, которые нужно разорвать, чтобы циклоалкан превращался в соединение с открытой цепью (в схемах эти связи отмечены знаком ~), например:



трициклононан

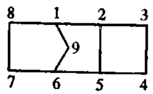


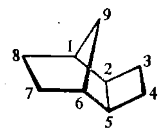
трициклодекан



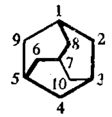
пентациклооктан

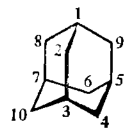
Чтобы правильно составить название, необходимо выбрать главный цикл и главный мостик (с наибольшим числом углеродных атомов). В названии в скобках сначала указывают три цифры, относящиеся к бициклу, который образован главным циклом и главным мостиком. Следующие цифры относятся к числу углеродных атомов в других мостиках. Здесь иногда необходимо указать, какие именно углеродные атомы соединены другими мостиками. Поэтому выбранный бицикл нумеруют по известному правилу, а номера соединенных мостиками углеродных атомов пишут у цифры, указывающей число углеродных атомов в мостике:





трицикло[4.2.1.$0^{2,5}$]нонан





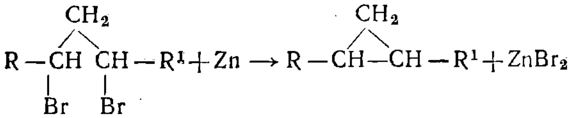
трицикло[3.3.1.$1^{3,7}$]декан, адамантан

В углеводороде адамантане главный цикл восьмичленный, а не шестичленный.

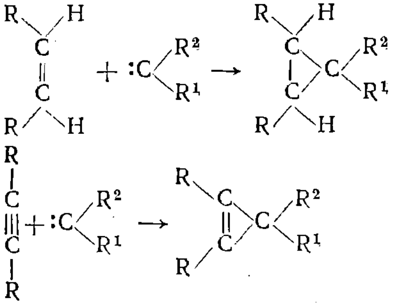
Очень своеобразны циклические углеводороды C_nH_n, пространственное строение молекул которых соответствует различным многогранникам (тетраэдру, кубу и др.). Они называются полиэдранами, многие из них еще не синтезированы. В качестве примера выше приведена структура пентациклооктана (кубана, C_8H_8).

А. ЦИКЛОПРОПАНЫ И ЦИКЛОПРОПЕНЫ

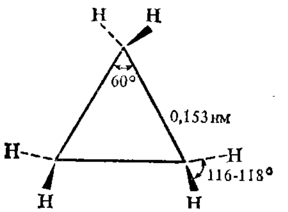
Методы получения. Циклопропаны получают взаимодействием 1,3-дигалогеналканов с металлами (Na, Mg, Zn). Эту реакцию можно рассматривать как внутримолекулярный синтез Вюрца:



Вторым общим методом является взаимодействие карбенов с алкенами или алкинами (циклоприсоединение). Карбены генерируются прямо в реакционной среде из диазоалканов (гл. XXV. Б.3) или галогеналканов (гл. VII. 4.5):



Физические свойства и природа связей. Циклопропаны и циклопропены являются бесцветными газами или жидкостями, нерастворимыми в воде. Молекула циклопропана представляет собой регулярный треугольник. Угол НСН необычайно большой и не соответствует углу тетраэдрического углеродного атома (109°28′).



При образовании циклопропанового цикла тетраэдрические углы должны уменьшаться до 60°, происходит напряжение валентных углов. В свое время А. Байер (1885) именно напряжением валентных углов объяснял большую реакционную способность циклопропана — *теория напряжения Байера*.

Природа связей в циклопропане не так проста, как в пропане или пропене. При образовании связей С—С перекрыванием sp^3-гибридных орбиталей в циклопропане возможно только частичное перекрывание. Могут образоваться изогнутые орбитали («банановые связи», рис. 66).

Если допустить, что углеродные атомы в циклопропане находятся в sp^2-гибридном состоянии, то связи образуются частичным перекрыванием p-орбиталей, а в центре цикла взаимодействуют sp^2-гибридные орбитали. По-видимому, в образовании связей циклопропана участвуют атомарные орбитали, не имеющие «чистой»

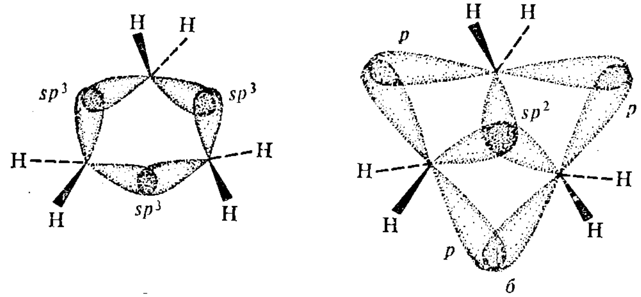


Рис. 66. Образование связей в молекуле циклопропана

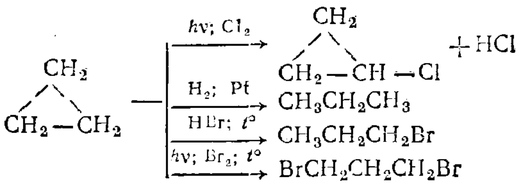
sp^3- или sp^2-гибридизации. О значительном вкладе p-орбитали в образование связей циклопропана свидетельствует сравнительно низкая энергия ионизации (для пропана 11,5 эВ, циклопропана — 10,5 эВ, пропена — 9,7 эВ).

Теплоты сгорания циклоалканов свидетельствуют, что циклопропан имеет наибольший избыток энергии в расчете на одну CH_2-группу по сравнению с циклогексаном (табл. 15), т. е. связь С—С в циклопропане имеет меньшую энергию, чем в циклогексане.

Таблица 15. **Теплота сгорания циклоалканов в расчете на одну метиленовую группу**

Циклоалкан	Теплота сгорания, кДж/моль	Избыток энергии по сравнению с циклогексаном, кДж/моль
Циклопропан	697,1	38,5
Циклобутан	686	27,4
Циклопентан	664	5,4
Циклогексан	658,6	0
Циклогептан	662,3	3,7

Химические свойства. В реакциях циклопропаны проявляют двойственную природу т. е. реагируют как алканы — с замещением атома водорода и как алкены — с присоединением (раскрытием трехчленного цикла):



Направление реакции определяется как природой реагента, так и температурой.

Циклопропены — весьма нестабильные соединения, легко полимеризуются. Их стабильность возрастает при введении заместителей ко всем трем углеродным атомам.

Своеобразным свойством циклопропенов является образование стабилизированного карбокатиона — катиона циклопропенилия:

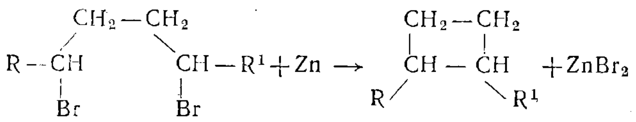


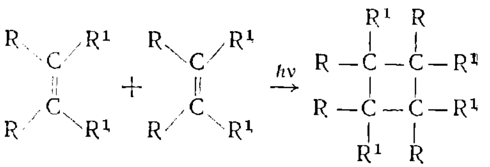
Катион циклопропенилия является самой простой циклической сопряженной системой (см. гл. VI. Г) и он более стабилен, чем его аналог с открытой цепью — аллил-катион $CH_2{=}CH{-}CH_2^+$.

Важнейшие представители. *Циклопропан* является бесцветным газом с т. кип.— 34,5° С. Получают его из 1,3-дибромпропана. Он применяется в медицине в качестве наркотического вещества для общей анестезии.

Б. ЦИКЛОБУТАНЫ, ЦИКЛОБУТЕНЫ И ЦИКЛОБУТАДИЕН

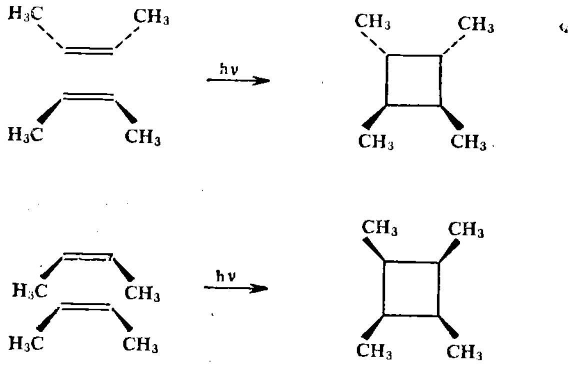
Методы получения. Циклобутановый цикл может быть построен из соединений с открытой цепью несколькими способами. Известна циклизация 1,4-дигалогеналканов и 1,4-дигалогеналкенов, циклодимеризация замещенных алкенов:



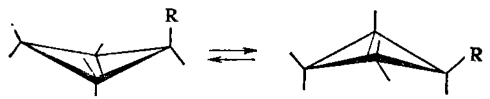


Циклоприсоединение [2+2] двух молекул алкена происходит только при освещении ультрафиолетовым светом, при нагревании реакция не идет. В реакцию вступает молекула алкена в возбужденном состоянии (см. гл. V. Г). Во многих случаях эту реакцию рассматривают как перициклическую (см. Введ. 7.2). Например, из *цис*-бутена-2 образуются два изомерных 1,2,3,4-тетраметилциклобутана, так как две молекулы бутена в циклоприсоединении могут

принимать два различных положения:



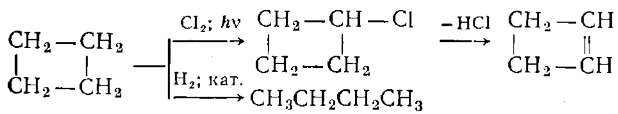
Физические свойства. Строение. Простейшие циклобутаны являются бесцветными газами или жидкостями, нерастворимыми в воде. Молекула циклобутана подобна квадрату с весьма длинной связью С—С (0,157 нм). Самой большой особенностью циклобутанов является то, что четыре углеродных атома не находятся в одной плоскости. Эта н е п л а н а р н о с т ь вызвана внутримолекулярным отталкиванием водородных атомов или заместителей и сильно зависит от строения. Один углеродный атом может быть смещен из плоскости остальных трех атомов даже до 25. . .30°. Это означает, что монозамещенные циклобутаны могут существовать в двух конформациях:



Как доказано методом ПМР, между конформациями осуществляется быстрое равновесие, которое удается «заморозить» только при низких температурах.

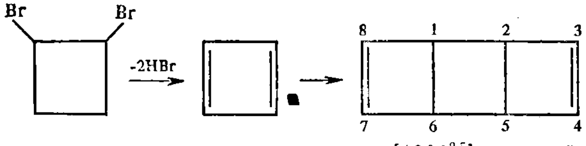
Валентные углы в циклобутане напряжены меньше, чем в циклопропане, возможно бо́льшее перекрывание атомных орбиталей, поэтому и стабильность увеличивается (см. табл. 15).

Химические свойства. Циклобутан и его замещенные во многом подобны алканам. Наиболее характерны для них реакции замещения. Тем не менее известны также реакции раскрытия циклобутанового цикла, например при каталитическом гидрировании:



Своеобразны свойства циклобутадиена. Это вещество является очень реакционноспособным и его нельзя получить в чистом виде. В реакциях, где ожидается образование циклобутадиена, выделены

только продукты его дальнейших превращений, например димер:

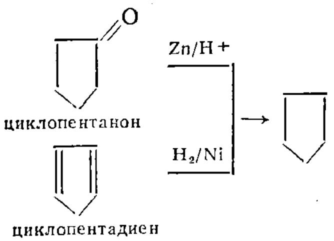


трицикло[4.2.0.0^{2,5}] октадиен-3,7

Важнейшие представители. *Циклобутан* представляет собой бесцветный газ с т. кип. 12,5°С. Его получают из 1,4-дибромбутана. Применяется в органическом синтезе.

В. ЦИКЛОПЕНТАНЫ, ЦИКЛОПЕНТЕНЫ И ЦИКЛОПЕНТАДИЕН

Методы получения. Циклопентан и его гомологи входят в состав некоторых нефтей (нафтены). Синтетически циклопентан получают восстановлением его кислородсодержащих производных или гидрированием ненасыщенных производных:



Циклопентадиен получают из продуктов переработки каменного угля или продуктов пиролиза нефти.

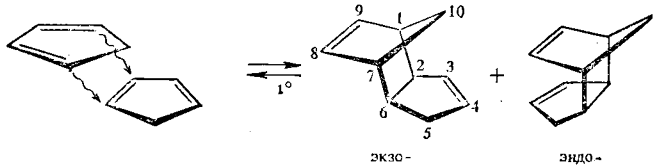
Циклопентановый цикл замыкается в некоторых реакциях конденсации дикарбоновых кислот (гл. XXXII. А.3 и гл. XXXIII. В.3).

Физические свойства и пространственное строение. Циклопентаны и его ненасыщенные производные являются бесцветными жидкостями со своеобразным запахом, в воде не растворяются.

Молекула циклопентана образует правильный пятиугольник, внутренний угол которого (108°) близок к тетраэдрическому углу. Однако молекула циклопентана и его производных непланарна. Благодаря силам отталкивания между атомами водорода два атома углерода выходят из плоскости цикла. Отдельные углеродные атомы циклопентана не занимают жестко закрепленного положения, кольцо как бы находится в постоянном волнообразном движении — *псевдовращение*:



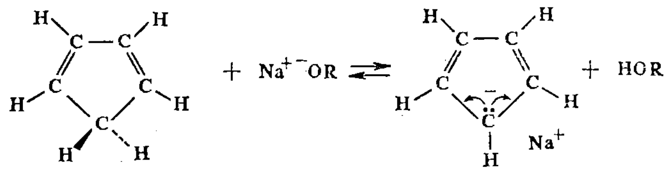
Химические свойства. Для циклопентана характерны все реакции алканов, а для циклопентена — алкенов. Циклопентадиен является активным диеном-1,3, легко вступает в реакции диенового синтеза, в том числе в реакцию димеризации:



экзо- эндо-
дициклопентадиен

Дициклопентадиен является обычной продажной формой, из которой циклопентадиен регенерируют нагреванием при 200—250 °С. Дициклопентадиен является ненасыщенным трициклическим мостиковым углеводородом, существующим в формах двух пространственных изомеров (экзо- и эндо-), и его название трицикло-[5.2.1.0^{2,6}] декадиен-3,8.

Особым свойством циклопентадиена является его повышенная СН-кислотность. Константа кислотности $K_a \approx 10^{-15}$ (р$K_a \approx 15$) необычно большая для углеводородов. Поэтому с концентрированными щелочами и алкоксидами он образует соли — циклопентадиениды:



Циклопентадиенид-ион является сопряженным карбанионом, его относительная стабильность объясняется циклической делокализацией π-электронов (гл. VI. Г). Циклопентадиениды являются сильными нуклеофильными реагентами, легко окисляются. Очень своеобразны циклопентадиениды переходных металлов — так называемые *металлоцены*, или *сэндвичевые соединения* (гл. Х. Д. 2).

Важнейшие представители. *Циклопентан* — бесцветная жидкость с т. кип. 49,5 °С. Может быть получен из продуктов переработки нефти. В лаборатории его получают гидрированием циклопентадиена. Используют в органическом синтезе.

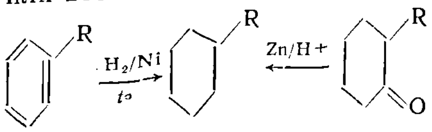
Циклопентен — бесцветная жидкость с т. кип. 44,2 ° С. Получают дегидратацией циклопентанола. Его используют в органическом синтезе для получения производных циклопентана.

Циклопентадиен — бесцветная жидкость со своеобразным запахом; т. кип. 41 °С. Получают из дициклопентадиена, который содержится в продуктах переработки каменного угля и нефти. Циклопентадиен используют в органическом синтезе для получения инсектицидов, ферроцена и других металлоценов.

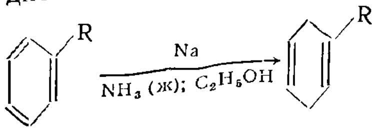
Система циклопентена входит в молекулы важных биологически активных соединений — *простагландинов* (гл. XXXIV.Д.3).

Г. ЦИКЛОГЕКСАНЫ, ЦИКЛОГЕКСЕНЫ И ЦИКЛОГЕКСАДИЕНЫ

Методы получения. Циклогексан и его гомологи получают из продуктов переработки нефти (нафтены). Синтетически они могут быть получены каталитическим гидрированием бензола и его гомологов или восстановлением циклогексанонов:

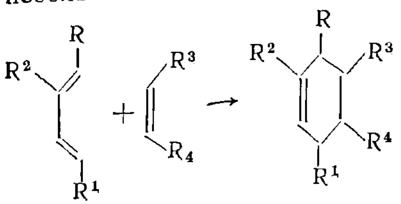


Ненасыщенные производные циклогексана получают обычными методами синтеза алкенов и алкадиенов. Особым случаем является восстановление производных бензола натрием в жидком аммиаке в присутствии спирта (А. Берч, 1944) с образованием 1,4-циклогексадиенов:



Особое место в получении производных циклогексана занимают перициклические реакции: диеновый синтез и электроциклические реакции производных гексатриена-1,3,5.

Диеновый синтез — циклоприсоединение [2+4] — рассмотрен на с. 170. В отличие от циклоприсоединения [2+2] двух молекул алкена диеновый синтез идет легко при комнатной температуре или небольшом нагревании:



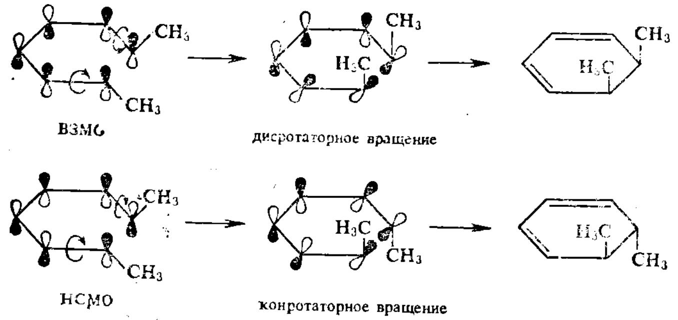
Производные гексатриена-1,3,5 при нагревании, а также при освещении циклизуются в производные циклогексадиена-1,3:



октатриен-2,4,6 *цис*-5,6-диметилциклогексадиен-1,3

Как правило, при термической циклизации получаются *цис*-дизамещенные циклогексадиены, а при фотохимической — *транс*-дизамещенные. Это связано со свойствами молекулярных орбиталей, участвующих в циклизации.

В процессе образования σ-связи между концевыми углеродными атомами сопряженной цепи необходим поворот около связей C=C, чтобы *p*-орбитали могли перекрываться своими одинаковыми по знаку частями:

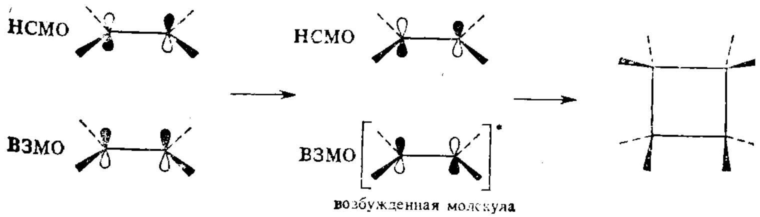


При термической циклизации рассматривается ВЗМО сопряженной системы гексатриена, а при фотохимической — НСМО (в возбужденном состоянии молекулы один электрон помещается на НСМО). ВЗМО и НСМО отличаются расположением положительных и отрицательных частей атомных *p*-орбиталей (отличаются орбитальной симметрией). Чтобы перекрывались доли *p*-орбиталей с одинаковыми знаками, направление поворота по связям для ВЗМО и для НСМО различное. Для ВЗМО это поворот в противоположные стороны (дисротаторно), а для НСМО в одну сторону (конротаторно).

Объяснение хода электроциклических реакций дали Р. Вудворд и Р. Хофман (1965). Основная идея заключается в том, что легче осуществляется тот механизм, в процессе которого достигается максимальное перекрывание орбиталей (максимальное связывание). Это получается только в том случае, если совпадают знаки частей перекрывающихся орбиталей. Правило Вудворда — Хофмана гласит, что в согласованных (перициклических) реакциях сохраняется орбитальная симметрия. Если достигается максимальное перекрывание орбиталей, реакция имеет низкую энергию активации и она «разрешена по симметрии». В противоположном случае реакция «запрещена по симметрии».

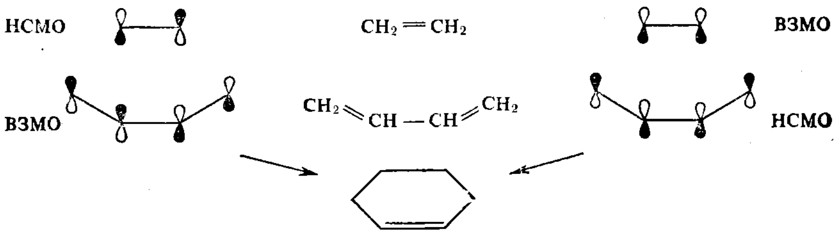
Так, в случае термической циклизации октатриена-2,4,6 при дисротаторном вращении процесс циклизации имеет низкую энергию активации и разрешен по симметрии.

Представления о сохранении орбитальной симметрии применяются также для объяснения хода реакций циклоприсоединения, например образования системы циклобутана из двух молекул этилена. Процесс рассматриваем как взаимодействие ВЗМО одной молекулы этилена с НСМО второй молекулы. Эти орбитали имеют различную симметрию и максимальное перекрывание не получается, реакция запрещена по симметрии. В возбужденном состоянии этилена один электрон находится в НСМО, и она становится ВЗМО, симметрия взаимодействующих орбиталей одинакова, реакция разрешена по симметрии:



реакция запрещена по симметрии   реакция разрешена по симметрии

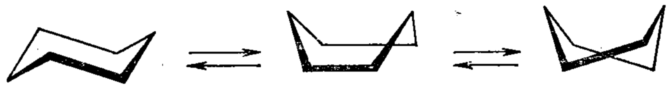
Диеновый синтез является разрешенным по симметрии термически стимулированным процессом:



Физические свойства и пространственное строение. Циклогексаны и их ненасыщенные производные являются бесцветными жидкостями со своеобразным запахом, в воде не растворяются.

Для плоского цикла регулярного шестиугольника внутренний угол равен 120°, что больше тетраэдрического угла (109°28′). Более выгодно образование непланарной молекулы, что ведет к уменьшению внутренних углов и межатомного отталкивания рядом расположенных водородных атомов.

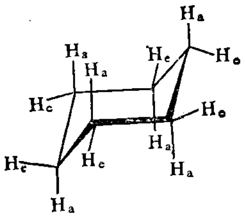
Известно несколько изогнутых форм циклогексана:



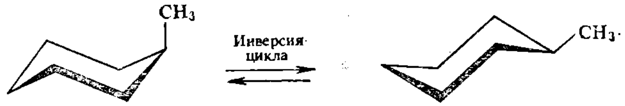
конформация „кресла" конформация „ванны" твист-конформация

Более стабильной является конформация «кресла». Возможно также образование «искаженной ванны», или твист-конформации, которая более стабильна, чем конформация «ванны».

Циклогексан в конформации «кресла» имеет два типа водородных атомов, которые отличаются друг от друга пространственным расположением: H_a (аксиальное положение) и H_e (экваториальное положение):



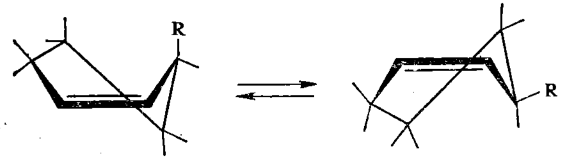
Для монозамещенных циклогексанов возможны два конформера в форме «кресла» (и еще несколько в форме «ванны»):



акс-метилциклогексан *экв*-метилциклогексан

Взаимный переход аксиальных и экваториальных конформеров происходит легко *инверсией цикла*.

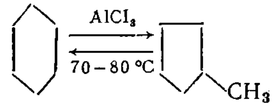
Непланарными являются также молекулы циклогексена и его производных:



В производных циклогексана тоже возможно аксиальное и экваториальное расположение заместителей.

Химические свойства. Циклогексан по своим химическим свойствам аналогичен алканам. Его можно галогенировать, нитровать, окислять. Каталитическое дегидрирование циклогексана приводит к бензолу.

Для циклогексана характерны также реакции перегруппировки, приводящие к сужению цикла (Н. Д. Зелинский):

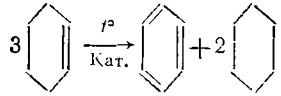


(в этих же условиях метилциклопентан частично превращается в циклогексан).

Циклогексен и циклогексадиены дают все характерные превращения алкенов и алкадиенов.

Важнейшие представители. *Циклогексан* является бесцветной жидкостью со слабым запахом, т. кип. 80,7 °С. Получают его каталитическим гидрированием бензола. Циклогексан широко применяют в качестве растворителя и как исходное для синтеза мономеров (капролактама, адипиновой кислоты).

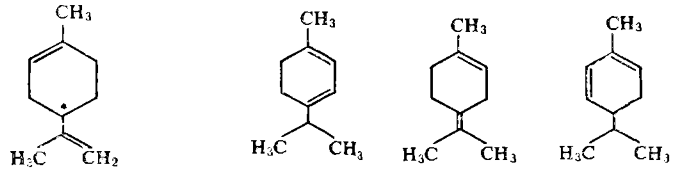
Циклогексен является бесцветной жидкостью с острым запахом, т. кип. 83 °С. Получают дегидратацией циклогексанола. Для циклогексена характерны все реакции алкенов. Своеобразна реакция термического каталитического диспропорционирования (Н. Д. Зелинский):



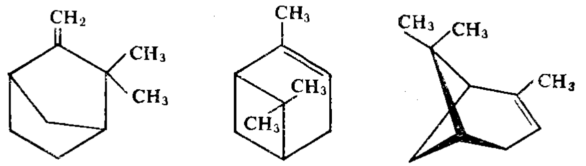
Циклогексен используют в органическом синтезе для получения производных циклогексана.

Терпены являются продуктами растительного мира, они содержатся в эфирных маслах, живице хвойных деревьев, скипидаре. В основном терпены представляют собой моноциклические и бициклические производные циклогексана с двойными связями в молекуле. Обычные терпены принадлежат к продуктам димеризации двух молекул изопрена. Природные углеводороды, скелет которых об-

разован олигомеризацией нескольких молекул изопрена, называют *изопреноидами*. Известны терпены, молекулы которых построены из трех, четырех, шести молекул изопрена (сесквитерпены, дитерпены, тритерпены):



(±)дипентен
(+)дипентен (лимонен) α-терпинен терпинолен фелландрен

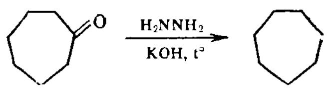


камфен α-пинен
(2,6,6-триметилбицикло [3.1.1] гептен-2)

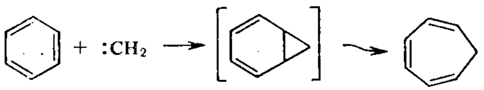
α-Пинен является главной составной частью скипидара сосны. Терпены (особенно α-пинен) широко применяются в лакокрасочной промышленности и в качестве исходных продуктов для органического синтеза. Некоторые терпены применяются в парфюмерной промышленности.

Д. ЦИКЛОГЕПТАНЫ И ЦИКЛОГЕПТАТРИЕН

Методы получения. Циклогептан впервые был выделен из кавказской нефти (В. В. Марковников). Синтетически его получают восстановлением циклогептанона, например по методу Кижнера (гл. XXVII. Д.3).



Циклогептатриен получают из бензола присоединением карбена:

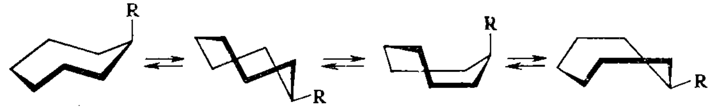


Впервые циклогептатриен получен при химической деструкции алкалоидов.

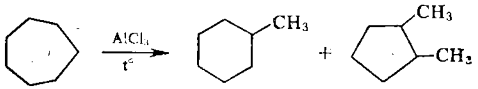
Физические свойства и пространственное строение. Циклогептаны представляют собой бесцветные жидкости со слабым запахом, в воде нерастворимы.

Молекула циклогептана, подобно молекуле циклогексана, имеет изогнутое строение, при этом возможно значительное число кон-

формаций. Ниже приведены четыре возможных конформера монозамещенного циклогептана:



Химические свойства. Циклогептан и его гомологи по химическим свойствам очень напоминают алканы. Своеобразны реакции перегруппировки в присутствии кислых катализаторов, в которых происходит сужение цикла:



Для циклоалканов характерны реакции сужения, а во многих случаях и расширения цикла. В большинстве случаев они проходят с промежуточным образованием карбокатионов, которые способны к различным перегруппировкам.

Циклогептатриен является типичным ненасыщенным соединением, он легко присоединяет галогены, окисляется, полимеризуется. В присутствии электроноакцепторных реагентов он превращается в катион циклогептатриенилия (при отщеплении гидрид-иона):



Катион циклогептатриенилия (тропилия) является необычно стабильным карбокатионом, стабилизированным в результате циклической делокализации π-электронов (гл. VI. Г).

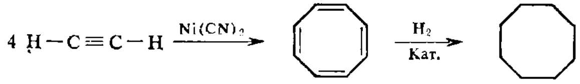
Важнейшие представители. *Циклогептан* — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, т. кип. 119 °С, в воде не растворяется. Получают его переработкой некоторых нефтей. Используют в органическом синтезе.

Циклогептатриен (тропилиден) является бесцветной жидкостью (т. кип. 115,5 °С). Его получают реакцией бензола с диазометаном в присутствии медных солей. Используют для получения солей тропилия.

Е. ЦИКЛООКТАНЫ И ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН

Методы получения. Циклооктаны образуются при каталитическом гидрировании циклооктатетраенов.

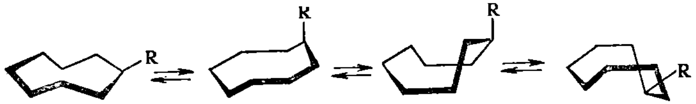
Циклооктатетраен получают тетрамеризацией ацетилена (В. Реппе):



циклооктан

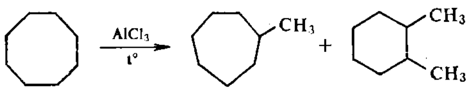
Впервые циклооктатетраен был получен Р. Вильштеттером (1911) при деструкции алкалоида псевдопельтьерина.

Физические свойства и пространственное строение. Циклооктаны являются бесцветными жидкостями, циклооктатетраены — желтыми. Молекула циклооктана является изогнутой, при этом возможно значительное количество конформаций. Ниже приведены четыре из возможных конформеров монозамещенного циклооктана:



Подобные конформеры имеет также циклооктатетраен.

Химические свойства. Циклооктан по химическим свойствам подобен алканам. В присутствии кислых катализаторов происходит изомеризация — сужение цикла:



Циклооктатетраен является типичным полиеном, высокореакционноспособен.

Важнейшие представители. *Циклооктан* — бесцветная жидкость с запахом камфоры, т. кип. 145 °С. Его получают каталитическим гидрированием циклооктатетраена. Используют в органическом синтезе.

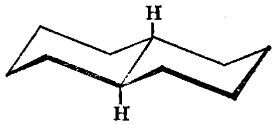
Циклооктатетраен — желтая жидкость с т. кип. 142 °С. Его получают из ацетилена. Циклооктатетраен легко полимеризуется.

Ж. ДЕКАЛИНЫ

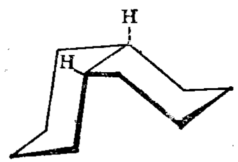
Декалины (декагидронафталины, бицикло[4.4.0] деканы) получают каталитическим гидрированием нафталина.

Они представляют собой бесцветные жидкости со своеобразным запахом, в воде не растворяются. Т. кип. *цис*-декалина 194,6 °С, *транс*-декалина 185,5 °С.

Изомеры *цис-* и *транс-* определяются расположением атомов водорода при мостике:



транс-декалин

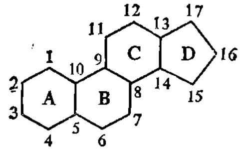


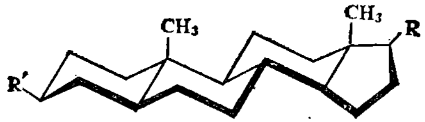
цис-декалин

По химическим свойствам декалины подобны производным циклогексана. При гидрировании нафталина получается смесь *цис-* и *транс*-изомеров, которую используют в качестве растворителя.

З. ЦИКЛОПЕНТАНОПЕРГИДРОФЕНАНТРЕНЫ

Система циклопентанопергидрофенантрена (тетрацикло[12.3.0.$0^{4,13}$.$0^{5,10}$]гептадекана)





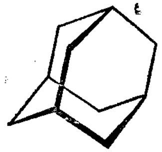
является основой важных природных веществ — *стероидов*. Приведенная в формуле нумерация атомов углерода является принятой в химии стероидов и не отвечает правилам систематической номенклатуры циклоалканов.

В молекулах стероидов бициклы декалинов (AB и BC) имеют *транс*-строение, а у 10-го и 13-го углеродных атомов находятся метильные группы (ангулярные метильные группы).

К стероидам принадлежат стерины (R′=OH) — холестерин, стероидные, или половые, гормоны (эстрон, тестостерон) и сердечные гликозиды, которые играют большую роль в жизненных процессах.

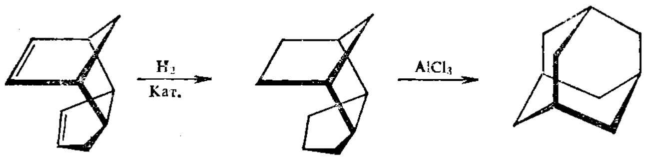
И. АДАМАНТАН

Углеводород адамантан $C_{10}H_{16}$ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом камфоры; т. пл. 269 °С (возгоняется), в воде нерастворим.



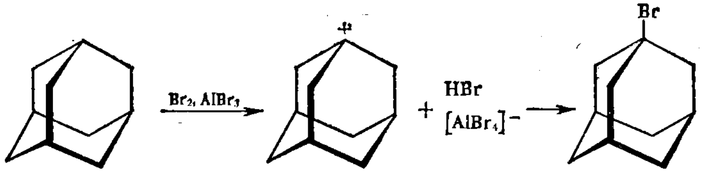
Молекула адамантана содержит систему углеродных атомов, пространственное расположение которых соответствует кристаллической решетке алмаза. Кристаллы адамантана имеют форму октаэдра.

Адамантан впервые был получен при переработке некоторых нефтей. Синтетически его получают гидрированием дициклопентадиена с последующей перегруппировкой продукта гидрирования:



Адамантан имеет весьма низкую энергию ионизации (9,25 эВ) и для него характерны реакции с электрофильными реагентами (например, бромирование). Промежуточной частицей может быть адамантил-катион, образующийся уже в концентрированных растворах

кислот:



Химия адамантана быстро развивается, некоторые его производные обладают сильным противовирусным действием.

Глава VI

АРЕНЫ

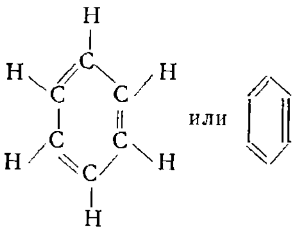
Аренами (ароматическими углеводородами) называют богатые углеродом циклические углеводороды, которые содержат в молекуле особую систему связей — циклогексатриеновый цикл и обладают особыми физическими и химическими свойствами.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ

При изучении конденсированных остатков светильного газа, получаемого из каменного угля, М. Фарадей в 1825 г. выделил углеводород с температурой кипения 80 °С и определил соотношение углерода и водорода в этом соединении, равное 1 : 1. В 1834 г. Э. Митчерли при нагревании солей бензойной кислоты (вещества, выделяемого из природных ароматических смол) получил подобный углеводород и дал ему название *бензин*. Позже Ю. Либих предложил назвать это вещество *бензолом*.

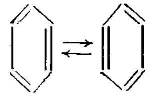
Бензол имел своеобразный запах и обнаруживал странные химические свойства. Несмотря на свою глубокую «ненасыщенность» (формула C_6H_6), бензол трудно вступал в реакции присоединения, но легко давал своеобразные реакции замещения водородных атомов. Поэтому бензол и его производные, которые были получены вскоре после открытия бензола, выделили в специальный класс и дали название *ароматические углеводороды*. Их производные назвали *ароматическими соединениями*.

Структурную формулу бензола как системы циклогексатриена впервые предложил в 1865 г. немецкий химик А. Кекуле:



Однако Кекуле не мог не видеть глубоких противоречий между формальной ненасыщенностью бензола (сопряженный триен) и его

физическими и химическими свойствами (термическая стабильность, реакции замещения). Он предположил, что в бензоле нет настоящих двойных связей, и выдвинул идею *осцилляции связей*:



В связи с этим понятия «ароматические соединения», «ароматические свойства» приобрели особый смысл. Так стали называть соединения с циклическим строением и характерными особенностями — тремя двойными связями в шестичленном цикле и специфическими химическими свойствами.

Противоречие между формальной «ненасыщенностью» и своеобразными физическими и химическими свойствами объяснить смогла только квантовая органическая химия.

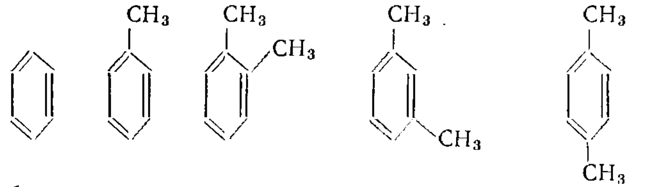
В последнее время понятие «ароматические углеводороды» предлагают заменить на «арены», а «ароматические соединения» — на «производные аренов».

Арены подразделяются в зависимости от числа циклов в молекуле и способа соединения циклов. Самыми простыми являются *моноциклические арены* — бензол и его гомологи и производные, которые можно называть аренами ряда бензола. *Полициклические арены* подразделяются на арены с изолированными циклами и с конденсированными циклами.

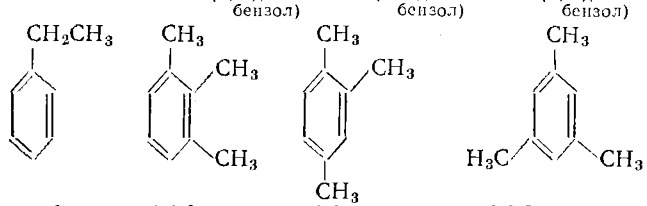
А. АРЕНЫ РЯДА БЕНЗОЛА

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

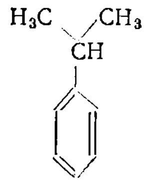
Арены бензольного ряда можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в бензольном ядре на алкильные (алкенильные, алкинильные) группы. Ниже приведены некоторые важнейшие представители аренов.



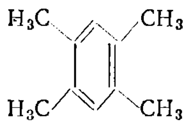
бензол, толуол, *орто*-ксилол (1,2-диметилбензол), *мета*-ксилол (1,3-диметилбензол), *пара*-ксилол (1,4-диметилбензол)



этилбензол, 1,2,3-триметилбензол, 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол), 1,3,5-триметилбензол (мезитилен)

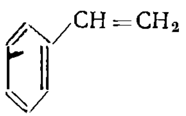


кумол
(изопропил-
бензол)

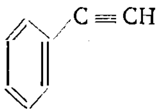


дурол
(1,2,4,5-тетраметил-
бензол)

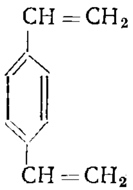
Арены бензольного ряда с ненасыщенными заместителями:



стирол
(винилбензол,
фенилэтилен)



этинилбензол
(фенилацетилен)

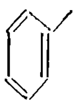


1,4-дивинил-
бензол

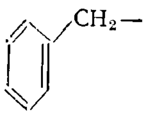
Следуя номенклатурным правилам ИЮПАК, названия аренов должны иметь суффикс *-ен*. Предлагается писать не *бензол*, а *бензен*, не *толуол*, а *толуен*. Такие названия употребляют в английском языке, но в других языках пока еще сохраняется суффикс *-ол*, несмотря на то, что получается некоторая путаница с названиями спиртов и фенолов, которые по правилам ИЮПАК имеют суффикс *-ол*.

Двузамещенные бензолы образуют три изомера в зависимости от положения заместителей: *орто-*, *мета-* и *пара-производные* (сокращенно *о-*, *м-* и *п-*) или, соответственно, 1,2-, 1,3- и 1,4-замещенные бензолы.

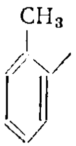
Названия остатков аренов образуют с помощью суффикса *-ил* (*арил-*). Для некоторых остатков сохранились тривиальные названия:



фенил-



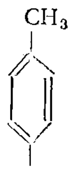
бензил-



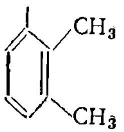
о-толил-



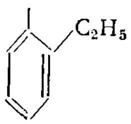
м-толил-



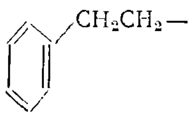
п-толил-



2, 3-ксилил-

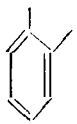


2-этилфенил-

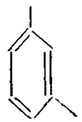


фенэтил-

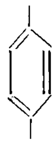
Названия двухвалентных остатков:



о-фенилен-



м-фенилен-



п-фенилен-

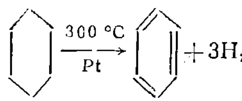
2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Арены бензольного ряда в промышленности получают при переработке каменного угля и нефти и алкилированием бензола. В лаборатории используют алкилирование и ацилирование с последующим восстановлением ацилпродукта.

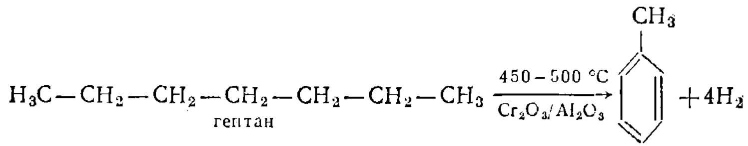
1. Получение из природных веществ. Исторически первым методом получения аренов является сухая перегонка каменного угля. Каменный уголь нагревают при 900—1000 °С без доступа воздуха. Получают сухой остаток (кокс), газы и каменноугольную смолу. В 1 м³ газа содержится около 30 г бензола и 10 г толуола. Смола содержит небольшие количества бензола, толуола, а также ксилолы и полициклические арены, фенолы и гетероциклические соединения. И в настоящее время каменный уголь является главным источником аренов.

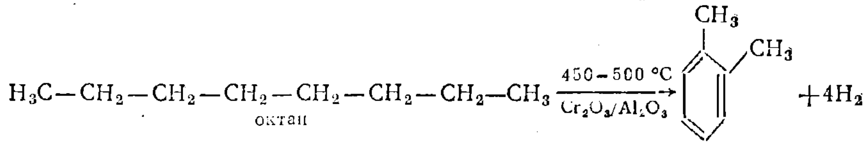
Бензол, толуол и другие простые арены встречаются в некоторых сортах нефти. Их получают также при каталитическом крекинге нефтепродуктов.

2. Дегидрирование и дегидроциклизация. Важным синтетическим методом получения аренов является дегидрирование алканов и циклоалканов. Циклогексан легко превращается в бензол:



Алканы над оксидными катализаторами циклизуются и дегидрируются с образованием аренов:





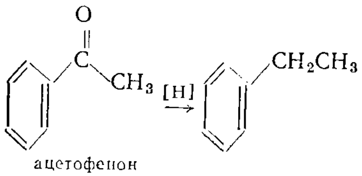
Этот процесс называется дегидроциклизацией алканов или ароматизацией нефти. Большие заслуги в изучении этой реакции и внедрении ее в промышленность принадлежат советским химикам

(Р. Л. Молдавский, Б. А. Казанский, Н. Д. Зелинский и А. Ф. Платэ).

3. Циклотримеризация. В присутствии металлорганических катализаторов алкины легко превращаются в арены (гл. IV. 4.2).

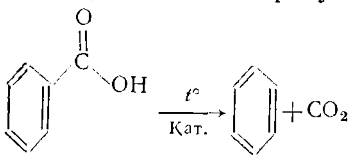
4. Алкилирование. В реакциях алкилирования бензола получаются алкилбензолы. Алкилирование проводится галогеналканами, алкенами и спиртами (см. с. 188).

5. Получение из кислородсодержащих производных. а) Восстановлением арилкетонов получают алкилпроизводные бензола:



ацетофенон

б) декарбоксилированием аренкарбоновых кислот при нагревании, лучше всего в присутствии катализаторов (оксидов металлов):



бензойная кислота

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Бензол и его гомологи являются бесцветными жидкостями и кристаллическими веществами со своеобразным запахом. Они легче воды и с весьма большими коэффициентами преломления света (табл. 16).

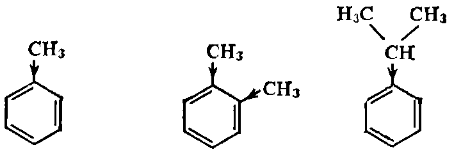
1. Теплота образования, полярность молекул и энергии ионизации. При образовании бензола из атомов выделяется больше теплоты, чем можно было бы ожидать на основе расчета суммы термохимических энергий ординарных и двойных связей. Разница составляет около 160 кДж/моль.

Таблица 16. **Некоторые физические константы аренов ряда бензола**

Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	Коэффициент преломления света n_D^{20}
Бензол	5,5	80,1	0,8790	1,5011
Толуол	—95,0	110,6	0,8669	1,4969
о-Ксилол	—29,0	144,4	0,8802	1,5054
м-Ксилол	—53,6	139,1	0,8641	1,4972
п-Ксилол	13,2	138,4	0,8610	1,4958
Псевдокумол	—57,4	169,4	0,8758	1,5048
Кумол	—96,9	152,4	0,8618	1,4914
Мезитилен	—52,7	164,7	0,8651	1,4993
Дурол	80,0	195,0	0,838 (81 °С)	1,6150

Необычайно большая разница энергий ΔE свидетельствует о специфической стабилизации молекулы бензола в результате сопряжения трех двойных связей в шестичленном цикле (энергия резонанса, сопряжения, делокализации). Аналогичные результаты можно получить при сравнении теплот гидрирования бензола и циклогексена (см. гл. VI. А. 4).

Бензол — неполярное соединение ($\mu = 0$), но алкилбензолы имеют электрические дипольные моменты. Это свидетельствует о значительной поляризации электронной системы:



$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м . . .	1,34	1,77	1,44
μ, D	0,4	0,53	0,43

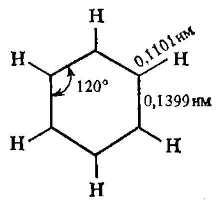
Дипольный момент направлен от алкильной группы на бензольный цикл.

О подвижности электронной системы бензола и электронодонорных свойствах свидетельствуют весьма низкие энергии ионизации.

Энергия ионизации аренов

	ЭИ (эВ)		ЭИ (эВ)
Бензол	9,24	Псевдокумол	8,5
Толуол	8,72	Дурол	8,1
о-Ксилол	8,45	Гексаметилбензол . . .	7,9

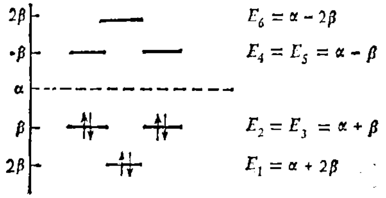
2. Геометрия молекул и расчет МО. Электронографические исследования бензола показали, что молекула имеет высокую симметрию — она представляет собой правильный плоский шестиугольник.



Все связи С—С одинаковы и их длина не соответствует ни ординарной, ни двойной связи. Углы тригональные — 120°. Для гомологов бензола длины связей и углы изменяются незначительно.

Углеродные атомы в системе бензола находятся в состоянии sp^2-гибридизации, каждый атом образует три σ-связи и предоставляет одну *p*-орбиталь для образования сопряженной системы из шести π-электронов.

Целесообразно привести некоторые результаты расчетов по методу МО Хюккеля, которые подтверждают большую стабильность молекулы бензола и особенности π-электронной системы.



$$\Psi_3 = \frac{1}{2}\psi_2 + \frac{1}{2}\psi_3 - \frac{1}{2}\psi_5 - \frac{1}{2}\psi_6$$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{3}}{3}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{6}\psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{6}\psi_3 - \frac{\sqrt{3}}{3}\psi_4 - \frac{\sqrt{3}}{6}\psi_5 + \frac{\sqrt{3}}{6}\psi_6$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6)$$

Рис. 67. Диаграмма энергетических уровней бензола и значения собственных векторов заполненных МО

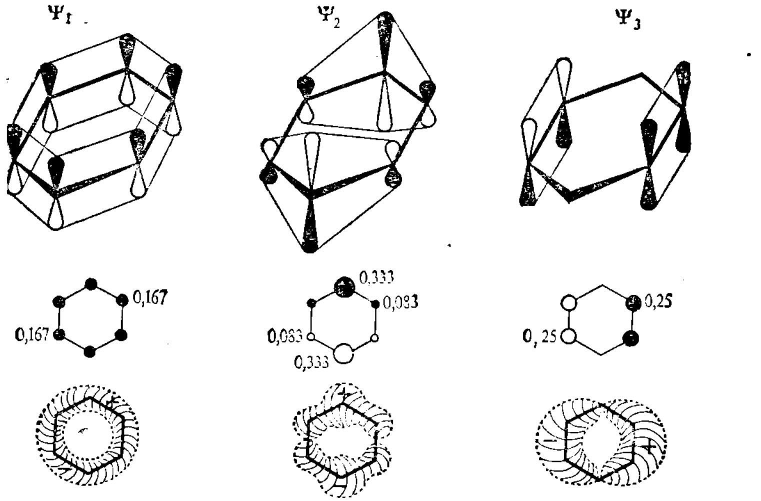
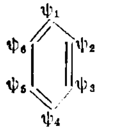


Рис. 68. Очертания заполненных МО бензола и значения одноэлектронной плотности c_{jr}^2

При комбинации шести атомных орбиталей ψ_r образуются шесть молекулярных орбиталей Ψ_j:

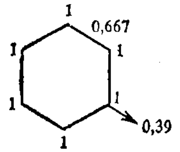


$$\Psi_j = c_{j1}\psi_1 + c_{j2}\psi_2 + c_{j3}\psi_3 + c_{j4}\psi_4 + c_{j5}\psi_5 + c_{j6}\psi_6 \quad (j = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

Расчет дает энергии орбиталей E_j и собственные векторы c_{jr} при АО в выражениях Ψ_j (рис. 67).

В бензоле имеются две заполненные МО с одинаковой энергией (вырожденные орбитали), но их волновые функции Ψ_2 и Ψ_3 совершенно различны. Если Ψ_1 относится полностью ко всем шести углеродным атомам и не имеет узловой плоскости, то Ψ_2 и Ψ_3 имеют по одной узловой плоскости и различаются симметрией. На рис. 68 сделана попытка более наглядно изобразить заполненные МО бензола.

Суммарная π-электронная плотность на каждом углеродном атоме $q_r = 1$, порядок π-связи $p_{rs} = 0{,}667$, свободная валентность $F_r = 0{,}39$.



Можно рассчитать полную энергию π-электронов системы бензола: $E_\pi^{C_6H_6} = 6\alpha + 8\beta$.

Исходя из E_π бензола и этилена можно рассчитать энергию делокализации, сравнивая бензол с тремя молекулами этилена:

$$\Delta E_\pi^{\text{дел}} = E_\pi^{C_6H_6} - 3E_\pi^{C_2H_4} = 2\beta.$$

Получается очень большая энергия делокализации, что говорит о стабильности молекулы бензола.

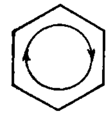
Еще точнее характеризовать стабильность циклических сопряженных систем можно, используя *энергию циклической делокализации* $\Delta E_\pi^{\text{цикл. дел}}$, т. е. сравнивая π-электронную энергию бензола с энергией аналогичной, но нециклической системы $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (C_6H_8):

$$\Delta E_\pi^{\text{цикл. дел}} = E_\pi^{C_6H_6} - E_\pi^{C_6H_8} = (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6{,}988\beta) = 1{,}012\beta.$$

Рассчитанная энергия циклической делокализации является очень большой. Это свидетельствует о том, что образование циклических МО дает значительный выигрыш в энергии. Этим в большой степени объясняется высокая стабильность и сопротивление реакциям присоединения, так как любое присоединение вызывает разрушение стабильной сопряженной системы.

Молекула бензола имеет тенденцию сохранять свою сопряженную систему шести π-электронов, поэтому во многих реакциях кратковременно нарушенная циклическая сопряженная система регенерируется (реакции замещения).

Предполагают, что благодаря образованию замкнутых молекулярных орбиталей в молекуле бензола под влиянием внешних факторов может возникать некоторый кольцевой ток вследствие движения электронов по кольцу.



Это наблюдается при действии магнитного поля и выражается в уменьшении диамагнитной восприимчивости бензола и в сдвиге сигналов протонов бензольного кольца в спектрах ПМР в более слабые поля.

Так как все связи С—С в бензоле одинаковы, возникает вопрос о правильном написании структурных формул. Существуют различные способы, например:

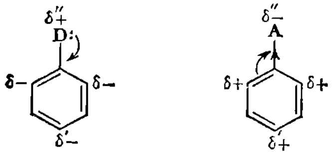


а *б* *в*

Для незамещенного бензола вполне оправдан способ написания с полностью делокализованными и выравненными одинаковыми связями (*в*). Но все-таки наиболее часто употребляют формулу Кекуле (*а*), подразумевая при этом делокализацию π-электронов и выравнивание π-связей.

Системы замещенных бензолов имеют меньшую симметрию, чем бензол, длины связей неодинаковы, изменились порядки π-связей. Поэтому для них некорректным было бы применение формул (*в*). Но и структурные формулы Кекуле (*а*) не способны наглядно изобразить влияние заместителя на распределение π-электронной плотности.

Как показывают расчеты МО, заместители вызывают изменения π-электронной плотности на углеродных атомах бензольного кольца. Электронодонорные заместители D: (алкильные группы, атомы с неподеленными парами электронов) увеличивают плотность электронов на *о*- и *п*-углеродных атомах, напротив, электроноакцепторные заместители A (группировки с гетероатомами O, N, содержащие двойные и тройные связи) уменьшают электронную плотность на *о*- и *п*-углеродных атомах. Это затрудняет изображение при помощи изогнутых стрелок, так как влияние заместителя относится ко всей сопряженной системе:



Спектроскопические характеристики. Бензол и его гомологи имеют очень характерное поглощение в ультрафиолетовой части спектра, интенсивное в области 170—210 нм, и малоинтенсивное (ε∼200) в области 240—270 нм, при этом наблюдается тонкая структура. Малая интенсивность объясняется высокой симметрией π-орбиталей и существованием вырожденных орбиталей (первый электронный переход имеет малую вероятность). Тонкая структура связана с возникновением весьма отличающихся друг от друга колебательных уровней возбужденного состояния (рис. 69).

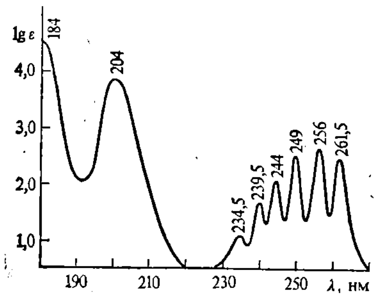


Рис. 69. Электронный спектр поглощения бензола в растворе циклогексана

В ИК-спектрах бензол и его гомологи поглощают в областях 3000—3050 см$^{-1}$ (валентные колебания C—H), 1500—1600 см$^{-1}$ (валентные колебания C⋯C) и 700—900 см$^{-1}$ (деформационные колебания C—H).

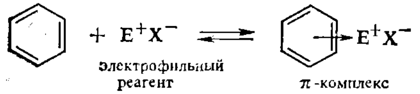
В спектрах ЯМР протоны бензольного кольца характеризуются сдвигом в слабые магнитные поля (δ=6,4. . .8,2).

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Самыми характерными для бензола и его гомологов являются реакции замещения при взаимодействии с электрофильными реагентами. Для гомологов бензола характерны также реакции у углеродного атома заместителя (реакции в боковой цепи), которые всегда осуществляются по свободнорадикальному механизму. Менее характерны реакции присоединения к системе циклогексатриена; такие реакции проходят в особых условиях: при интенсивном осве-

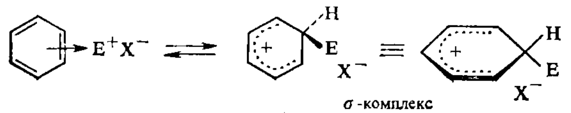
щении или при взаимодействии с очень активными реагентами и катализаторами.

1. Реакции электрофильного замещения. а) М е х а н и з м ы. При взаимодействии с электрофильными реагентами бензол и его гомологи сначала образуют π-комплекс (комплекс с переносом заряда):

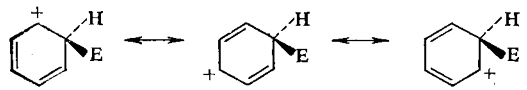


Это можно обнаружить при помощи электронных спектров поглощения, так как образование π-комплекса связано с появлением новой полосы поглощения (гл. XXX.3).

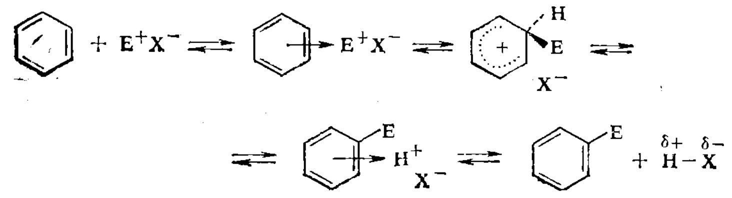
π-Комплекс, поглощая некоторое количество энергии, может преодолевать активационный барьер и превращаться в новую частицу, где произошла перестановка связей и образовалась новая σ-связь C—E. Такую частицу называют σ-комплексом:



σ-Комплекс является сопряженным карбокатионом, где положительный заряд делокализован в системе пяти углеродных атомов, а шестой углеродный атом находится в состоянии sp^3-гибридизации и в сопряженной системе не участвует. Распределение плотности электронов сопряженного карбокатиона можно также изобразить тремя резонансными граничными структурами:



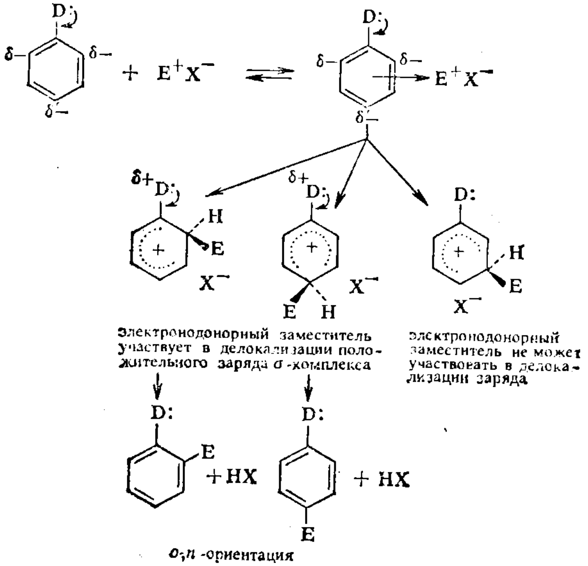
σ-Комплекс — частица малостабильная, его образование связано с разрушением стабильной 6π-электронной системы бензола. Поэтому σ-комплекс легко превращается опять в стабильную систему бензола отщеплением E$^+$ или H$^+$. В большинстве случаев легче происходит отщепление протона (σ-комплекс выступает в роли CH-кислоты) и образуется замещенный бензол. В качестве промежуточного продукта может образоваться другой π-комплекс, в котором электрофильной частицей является протон. Таким образом, весь процесс замещения теперь можно изобразить одной схемой:



Электрофильные реакции замещения в бензольном цикле рассматриваются как обратимые реакции. Их направление определяется энергетическими факторами (энергией начального и конечного состояний, энергией связи С—Е) и относительной активностью электрофила и электрофуга E^+X^- и $\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{X}$.

Заместители в бензольном цикле существенно влияют на образование π- и σ-комплексов и направляют (ориентируют) вступающую группу в *о*, *п*- или *м*-положение. Заместители облегчают или затрудняют реакции электрофильного замещения и проявляют эффект ориентации. Электронодонорные заместители (—D:) облегчают образование π-комплекса, так как понижают ЭИ, и стабилизируют σ-комплекс. Электроноакцепторные заместители (—А) сильно затрудняют образование π-комплекса, так как повышают ЭИ, а σ-комплекс стабилизируют незначительно.

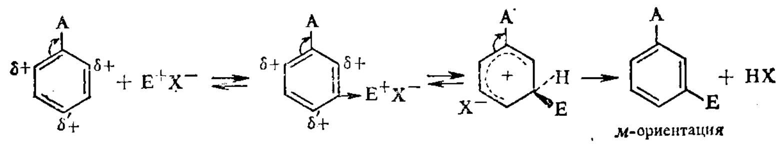
Стабилизация σ-комплекса электронодонорными заместителями возможна только при определенной ориентации групп в σ-комплексе:



Стабилизация σ-комплекса достигается дополнительной делокализацией положительного заряда с участием заместителя только в *о*- или *п*-положениях. Это можно нагляднее показать при использовании резонансных граничных формул. В этом случае реакция идет быстрее, *м*-изомер образуется только в незначительном количестве.

Электронодонорными заместителями D: являются алкильные, алкенильные, арильные группы ($—CH_3$, $—CH_2R$, $—CH=CH_2$, $—C_6H_5$), группы $—\ddot{O}H$, $—\ddot{O}R$, $—\ddot{N}H_2$, $—\ddot{N}HR$, а также атомы галогена ($—\ddot{F}:$, $—\ddot{Cl}:$, $—\ddot{Br}:$, $—\ddot{I}:$). В случае галогенбензолов реакции идут медленнее, чем для гомологов бензола, так как атомы галогена имеют большой индуктивный эффект (*—I*). Их ЭИ сравнимы с ЭИ бензола. *о*-, *п*-Ориентирующие заместители называют *заместителями (ориентантами) первого рода*.

В случае электроноакцепторных заместителей ввиду электростатических факторов электрофильный реагент ориентируется в основном в *м*-положение:

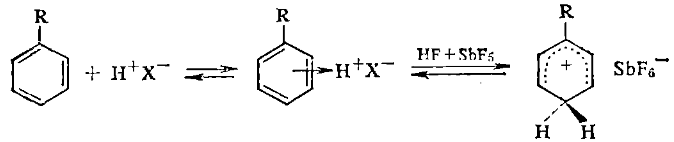


Реакции в этом случае идут медленнее, требуют более жестких условий. Главным продуктом является *м*-изомер.

Электроноакцепторными заместителями А являются группы —C(=O)OH, —C(=O)R, $—NO_2$, $—SO_3H$, $—C{\equiv}N$. Их называют *заместителями (ориентантами) второго рода*.

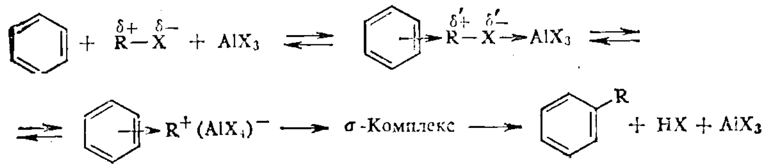
Существуют также заместители, которые не обладают выраженным эффектом ориентации (например, $—CHCl_2$, $—CCl_3$) и в реакциях получается смесь *о*-, *м*- и *п*-изомеров.

б) Взаимодействие с Н-электрофилами. Сильные кислоты с аренами образуют π-комплексы. В присутствии особо сильных кислот (сверхкислот $HF+SbF_5$, $HF+PF_5$, $HF+BF_3$, SbF_5+FSO_3H) происходит присоединение протона с образованием сопряженного карбокатиона — бензолониевого иона (σ-комплекса):

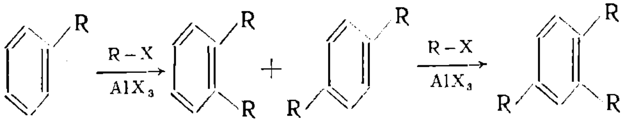


Так происходит обмен атомов водорода, а в присутствии дейтерированных кислот — дейтерообмен.

в) Алкилирование. Галогеналканы в присутствии галогенидов алюминия легко реагируют с бензолом и его гомологами с образованием алкилзамещенных бензолов и галогеноводорода (Ш. Фридель, Дж. Крафтс, 1877). Считают, что галогенид алюминия при взаимодействии с галогеналканом поляризует связь углерод — галоген, увеличивая таким образом электрофильность галогеналкана:

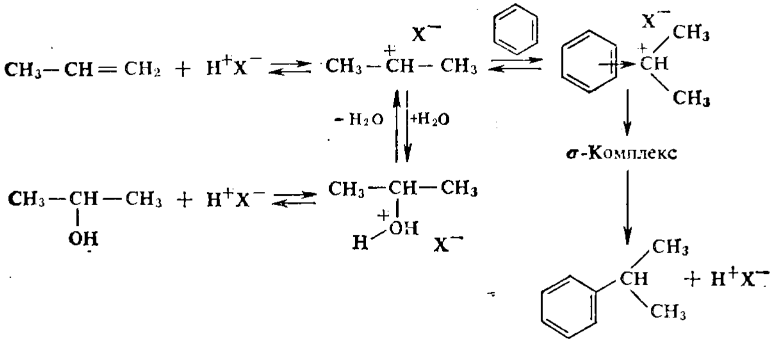


Бензол алкилируется труднее, чем толуол и ксилолы. В реакции алкилирования всегда образуются также ди- и триалкилпродукты:

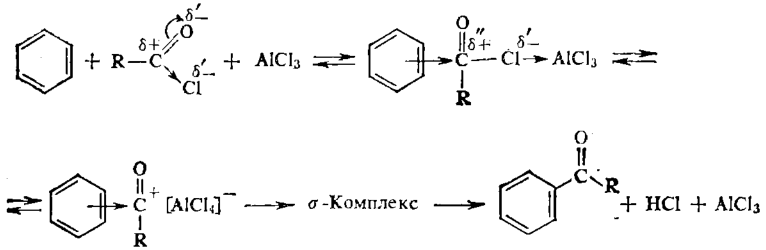


В реакциях алкилирования Фриделя — Крафтса в качестве катализаторов можно использовать и другие кислоты Льюиса, например $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3.

Для алкилирования аренов можно использовать не только галогеналканы, но и алкены или спирты в присутствии кислот. Электрофильным реагентом в этом случае могут быть карбокатионы или близкие к ним ионные пары:



г) Ацилирование. В присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса ацилхлориды реагируют с бензолом и его гомологами с образованием ацилпроизводных — арилкетонов:



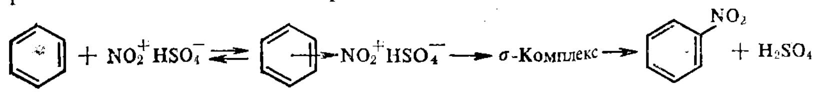
Трихлорид алюминия поляризует молекулу ацилхлорида. О получении арилкетонов и свойствах ацилхлоридов см. гл. XXXIII. А.3.

д) Нитрование. Бензол и его гомологи при взаимодействии со смесью азотной и серной кислот (нитрующей смесью) образуют нитросоединения. В реакции нитрования электрофильный реагент образуется в результате протонирования азотной кислоты,

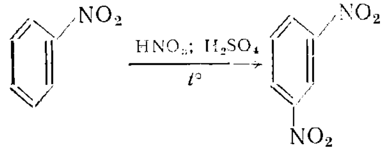
особенно в присутствии концентрированной серной кислоты:

$$HNO_3 + H^+HSO_4^- \rightleftarrows [H_2NO_3]^+ + HSO_4^-$$
$$[H_2NO_3]^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O$$

Электрофильной частицей является катион NO_2^+ — катион нитрония или его ионные пары $NO_2^+X^-$:



Дальнейшее нитрование проходит трудно, так как нитрогруппа является мощным электроноакцепторным заместителем:

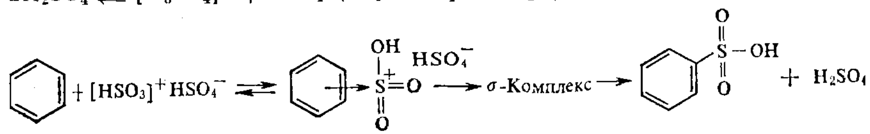


Толуол и ксилолы нитруются легче, чем бензол.

Подробнее о нитроаренах см. гл. XXI. В.

е) Сульфирование. При взаимодействии с серной кислотой или олеумом бензол и его гомологи образуют аренсульфоновые кислоты. Трудно сульфируется бензол, легче — толуол, ксилолы и другие гомологи бензола. Электрофильными частицами в реакции сульфирования могут быть триоксид серы SO_3 или протонированный триоксид серы $[HSO_3]^+$:

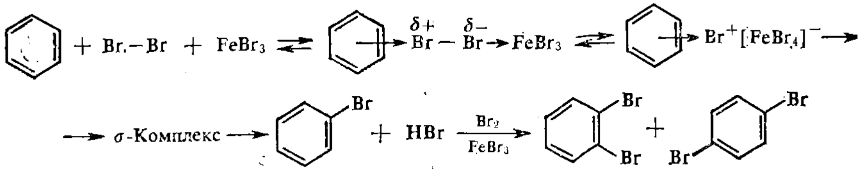
$$2H_2SO_4 \rightleftarrows [H_3SO_4]^+ + HSO_4^- \rightleftarrows [HSO_3]^+HSO_4^- + H_2O$$



При повышенной температуре в растворе олеума бензолсульфоновая кислота превращается в *м*-бензолдисульфоновую кислоту.

Об аренсульфоновых кислотах см. гл. XVIII.

ж) Галогенирование. Бензол и его гомологи хлорируются, бромируются и иодируются. Реакции способствуют катализаторы, поляризующие молекулу галогена: галогениды железа, алюминия и другие кислоты Льюиса. Иногда к реакционной смеси просто добавляют железные опилки. Так получают моногалогенбензолы, дигалогенбензолы и полигалогенбензолы:



Подробнее о галогенаренах см. гл. VIII. 2.2.

2. Влияние заместителей на реакционную способность бензольного кольца и на соотношение изомерного состава продукта реакции. Кинетические исследования показывают сильнейшее влияние электронных эффектов ($\pm I$, $\pm M$) заместителей на скорость реакций и на соотношение в продуктах реакции *о*-, *м*- и *п*-изомеров. Это иллюстрируют данные табл. 17 и 18. В табл. 17 приведены значения относительной скорости бромирования $C_6H_5X + Br_2 \rightarrow BrC_6H_4X + HBr$.

Таблица 17. **Относительная скорость бромирования производных бензола, σ-константы и электронные эффекты заместителей**

Параметры реакции и заместителей	X					
	H	CH_3	OCH_3	$N(CH_3)_2$	Cl	NO_2
Относительная скорость	1	$3 \cdot 10^2$	10^9	$5 \cdot 10^{18}$	0,1	$2 \cdot 10^{-6}$
σ_n^+	0	−0,3	−0,6	−1,7	−0,1	+0,78
Электронный эффект	—	$+I$ $+M$	$-I$ $+M$	$-I$ $+M$	$-I$ $+M$	$-I$ $-M$

В табл. 18 приведен изомерный состав продуктов нитрования производных бензола $C_6H_5X + HNO_3 \rightarrow O_2NC_6H_4X + H_2O$

Таблица 18. **Содержание *о*-, *м*- и *п*-изомеров в продуктах нитрования производных бензола, %**

Изомер	X				
	CH_3	$(CH_3)_3C$	OCH_3	Cl	NO_2
орто-	58,5	16	44	29,5	6,0
мета-	4,5	11,5	2	1	93,5
пара-	37	72,5	54	69,5	0,5

Заместители с сильным электронодонорным эффектом ($+M$) и весьма незначительным акцепторным индукционным эффектом ($-I$) [OCH_3, $N(CH_3)_2$] резко увеличивают скорость реакции. Донорный эффект атомов галогенов вследствие сильного $-I$-эффекта оказывает небольшое влияние на скорость реакции. Нитрогруппа совсем пассивирует бензольное кольцо.

В случае электронодонорных заместителей в продуктах реакции должно быть 66,7% *о*-изомера (имеются два *о*-положения) и 33,3% *п*-изомера. Но такое соотношение никогда не достигается — *о*-изомера всегда меньше. Это объясняется как стерическими эффектами (пространственное отталкивание, *орто*-эффект), так и электронными (в *о*-положении сильнее действует $-I$-эффект). *Орто*-эффект особенно ярко виден на примерах $X{=}CH_3$ и $(CH_3)_3C$ (табл. 18).

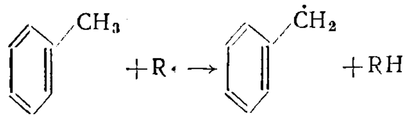
В случае электроноакцепторного заместителя в продуктах реакции преобладает *м*-изомер.

Реакционную способность в *о*-, *м*- и *п*-положениях характеризуют *факторами парциальной скорости* (ФПС), которые рассчитывают исходя из скоростей реакций *о*, *м*- и *п*-замещения по отношению к незамещенному бензолу.

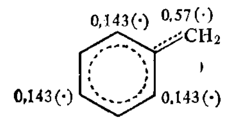
Чем больше ФПС для *о*- и *п*- и меньше для *м*-положения, тем более региоселективна реакция. Но селективность замещения зависит также от активности реагента. Чем больше активность реагента, тем меньше селективность и наоборот. Это иллюстрируется примерами бромирования толуола бромом (*п*-изомера 67%, *м*-изомера 0,3%) и изопропилирования толуола $(CH_3)_2CHCl + AlCl_3$ (*п*-изомера 46%, *м*-изомера 26%). Реакция изопропилирования имеет низкую селективность, так как реагент активный, а метильная группа показывает весьма слабый $+M$-эффект.

В реакциях электрофильного замещения переплетается очень много различных действующих факторов, которые определяют общую скорость реакции и соотношение *о*-, *м*- и *п*-изомеров.

3. Реакции гомологов бензола с участием боковой цепи. В такие реакции вступает углеродный атом, который непосредственно связан с бензольным циклом. Обычно эти реакции носят свободнорадикальный характер (галогенирование, окисление). Промежуточной частицей является свободный радикал бензильного типа (бензильный радикал), в котором неспаренный электрон значительно делокализован вследствие сопряжения:

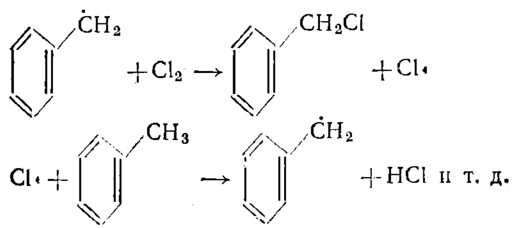


Бензильный радикал принадлежит к стабилизированным свободным радикалам. Приближенные значения плотности неспаренного электрона приведены на схеме.

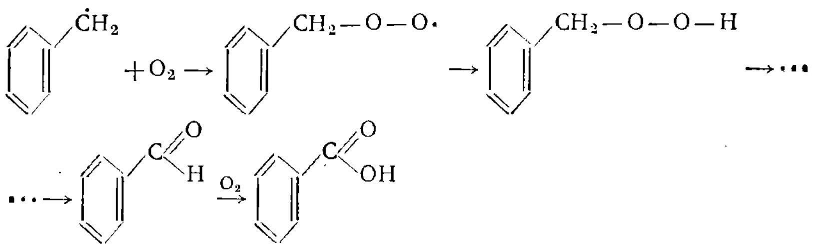


Время жизни бензильного радикала больше, чем обычных алкильных радикалов. По стабильности он сравним с аллильным радикалом. Реакции в боковой цепи инициируются нагреванием, освещением, добавками веществ, генерирующих свободные радикалы.

Так, хлорирование и бромирование в боковой цепи толуола осуществляется при нагревании и интенсивном освещении:

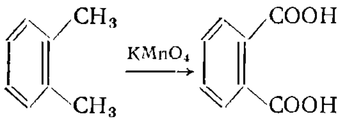


Свободные бензильные радикалы легко реагируют с кислородом с образованием гидропероксидных радикалов, гидропероксидов и продуктов их дальнейшего превращения — альдегидов и карбоновых кислот:

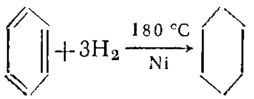


Эти процессы окисления могут быть катализированы солями металлов переменной валентности.

Окисление такими окислителями, как дихромат, перманганат, приводит к образованию карбоновых кислот:



4. Реакции присоединения. Бензол и его гомологи гидрируются трудно, при повышенных температуре и давлении и в присутствии катализаторов гидрирования, например пористого никеля, так называемого *никеля Ренея*:

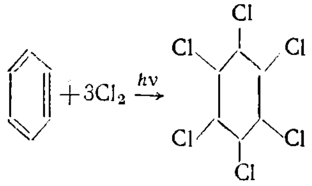


В реакции гидрирования удается выделить только конечный продукт — циклогексан. Выделить промежуточные продукты (циклогексадиены, циклогексен) не удается, так как они гидрируются быстрее, чем бензол. Это означает, что присоединение водорода к стабильной сопряженной 6π-электронной системе бензола требует больше энергии, чем присоединение к циклоалкадиенам и циклоалкенам.

При гидрировании бензола выделяется около 208 кДж/моль (теплота гидрирования), а при гидрировании циклогексена — 120 кДж/моль. Разница в теплотах гидрирования трех изолированных двойных связей и бензола составляет $3 \cdot 120 - 208 = 152$ кДж/моль. Из этого можно сделать вывод, что молекула бензола имеет энергию стабилизации около 150 кДж/моль (ср. гл. VI.A.3).

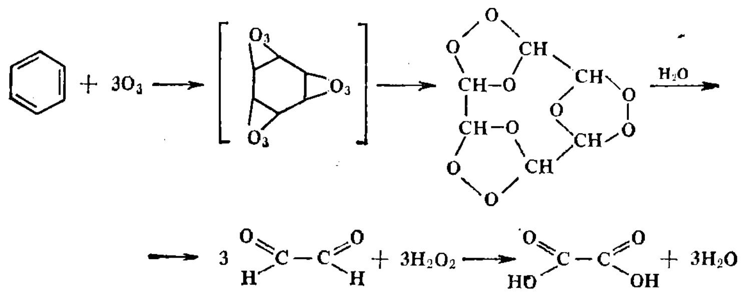
Хлор присоединяется к бензолу при интенсивном освещении, лучше всего УФ-излучением. Впервые эту реакцию при стоянии раствора хлора в бензоле на солнечном свету наблюдал

М. Фарадей (1826):



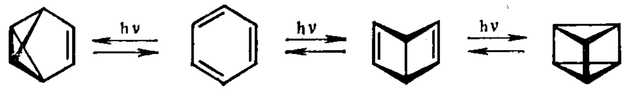
О пространственном строении и использовании гексахлорциклогексана см. гл. VII.5.

Бензол и его гомологи присоединяют озон, при этом образуются исключительно взрывчатые триозониды, гидролизом которых получают дикарбонильные соединения (диальдегид глиоксаль, кетоальдегиды) и продукты их окисления — карбоновые кислоты:



глиоксаль щавелевая кислота

5. Фотохимическая изомеризация. При УФ-облучении бензола образуются нестабильные *валентные изомеры*, легко превращающиеся снова в бензол:



бензвален; бицикло[2.2.0]-гексадиен-2,5 („дьюаровский бензол“); призман („бензол Ладенбурга“)

5. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Физические константы некоторых важнейших представителей были приведены в табл. 15. Ниже рассмотрены главные методы их получения и практическое использование.

Бензол — наиболее широко применяющийся арен. Главным источником бензола являются продукты сухой перегонки каменного угля. Из других методов можно упомянуть дегидроциклизацию гексана и деметилирование толуола и ксилолов. Так, в атмосфере водорода при температуре 500...700 °С и давлении 4...6 МПа (40... 60 атм) толуол и ксилолы образуют бензол и метан.

7 № 517

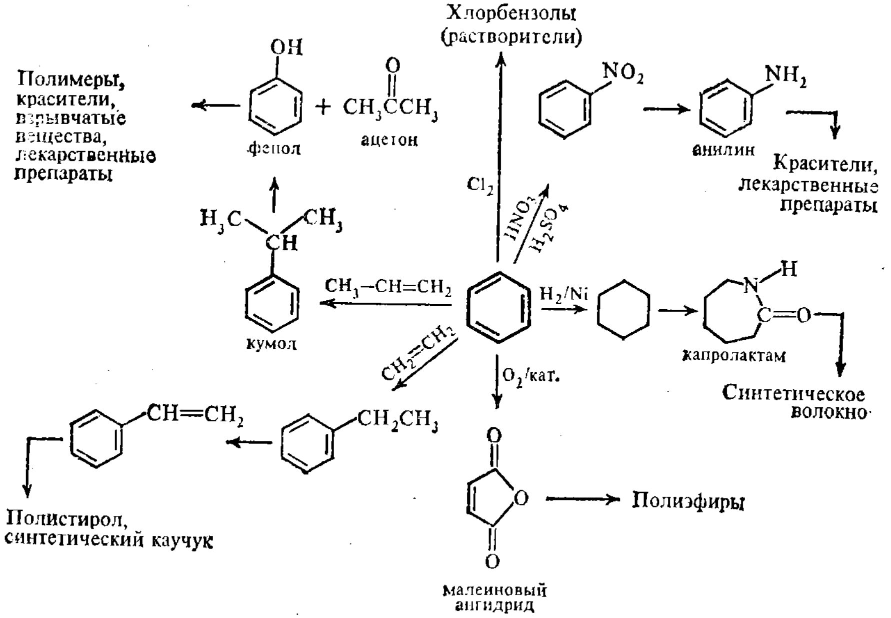


Рис. 70. Применение бензола

Бензол широко используется в качестве растворителя. Он растворяет жиры, каучук, различные масла, нефтепродукты, лаки, полимеры. В 100 г бензола при 26 °С растворяется около 0,05 г воды. Бензол с водой образует азеотропную смесь, кипящую при 69,2°С и содержащую 9% воды. Поэтому бензол может быть использован для отделения воды от различных смесей (отделение воды при помощи азеотропной перегонки).

Вдыхание паров бензола постепенно вызывает отравление организма.

Основное количество бензола используется в качестве исходного сырья для химической промышленности (рис. 70).

Толуол широко используется в химической промышленности. Его получают из продуктов сухой перегонки каменного угля и в процессе дегидроциклизации гептана.

Толуол применяется в качестве растворителя в переработке пластмасс, в производстве лаков, типографских красок, резины и в качестве компонента для высокооктановых бензинов. Применение толуола в химической промышленности изображено на рис. 71.

Ксилолы получают из продуктов сухой перегонки каменного угля. При этом выделяют ксилольную фракцию, состоящую из *о*-, *м*- и *п*-ксилола и небольшой примеси этилбензола. Подобную смесь ксилолов получают в процессе дегидроциклизации октанов. Смесь изомеров разделяют на чистые ксилолы различными методами,

например кристаллизацией при низких температурах с последующей фракционной перегонкой.

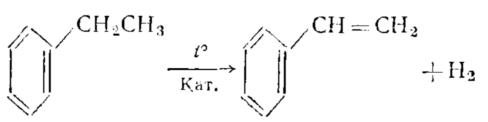
Смесь ксилолов используют в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности и в качестве компонента высокооктановых бензинов.

В химической промышленности наиболее широко применяют *о*- и *п*-ксилол, особенно для получения бензолдикарбоновых кислот (фталевых кислот — гл. XXXII.В).

Нитрованием ксилолов получают исходное сырье для производства красителей; тринитроксилолы являются взрывчатыми веществами.

Кумол (изопропилбензол) получают алкилированием бензола пропеном. В настоящее время кумол является важным промежуточным продуктом для получения фенола и ацетона из бензола и пропена по кумольному методу (гл. XV. Б. 2).

Стирол (винилбензол) в небольших количествах содержится в каменноугольной смоле. В настоящее время стирол получают в промышленности в больших масштабах, главным образом дегидрированием этилбензола:



Стирол представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, т. пл.— 30,6 °С, т. кип. 145,2°С.

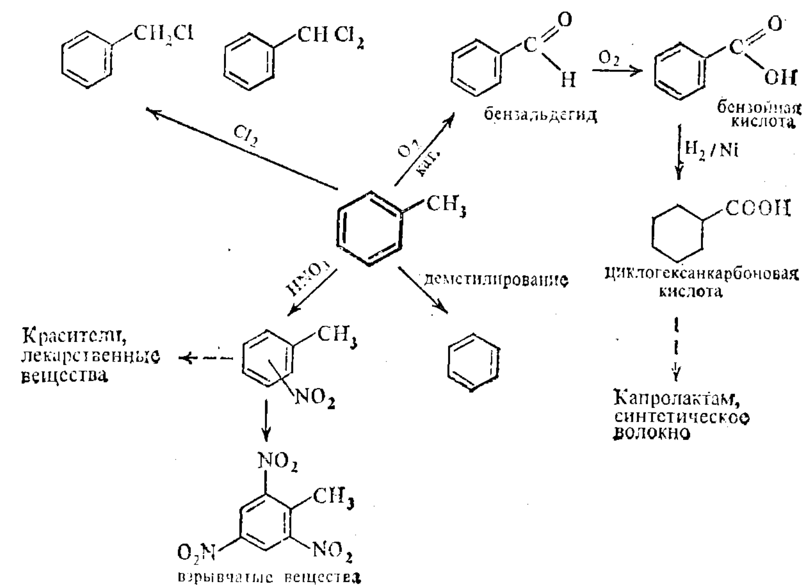
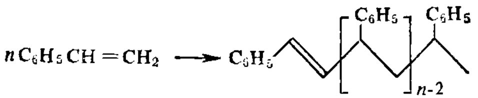
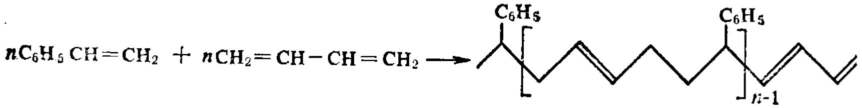


Рис. 71 Применение толуола

Стирол легко полимеризуется с образованием полистирола — прекрасного электроизоляционного материала:



Сополимер стирола и бутадиена — синтетический каучук СКС:

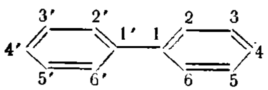


Б. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ЦИКЛАМИ

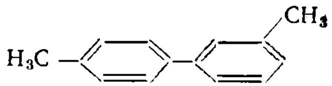
В полициклических аренах этого типа бензольные циклы могут быть соединены непосредственно (тип бифенила) или присоединены вместо атомов водорода метана, этана и др.

1. БИФЕНИЛ

Молекула бифенила содержит два бензольных цикла, соединенных σ-связью:



бифенил



3, 4′-диметилбифенил

Получение. Бифенил образуется во всех реакциях, где могут возникать свободные фенильные радикалы, например при нагревании бензола до 700 °C:

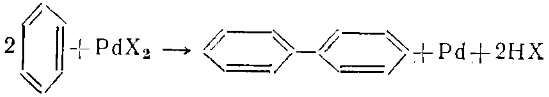
$$2C_6H_6 \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5-C_6H_5+H_2$$

При нагревании галогенбензолов, особенно иодбензола, до 200. . .250 °C в присутствии медного порошка образуется бифенил (реакция Ульмана):

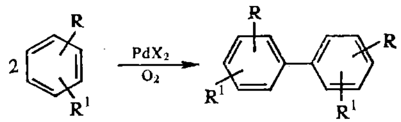
$$2C_6H_5I+2Cu \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5-C_6H_5+2CuI$$

В реакции Ульмана промежуточными продуктами могут быть медьорганические соединения, например C_6H_5Cu, и свободные фенильные радикалы $C_6H_5\cdot$.

В последние годы открыта своеобразная реакция димеризации бензола и его гомологов в присутствии солей палладия:



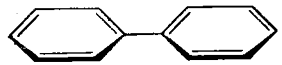
В этой реакции выделяется металлический палладий. Если через реакционную смесь продувают кислород, выделения палладия не происходит, регенерируется Pd^{2+}:



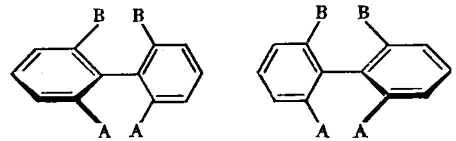
По-видимому, промежуточными продуктами в этой реакции являются палладийорганические соединения.

Физические свойства и строение. Бифенил и его гомологи являются бесцветными кристаллическими веществами со слабым своеобразным запахом; т. пл. бифенила 71 °C, т. кип. 254 °C. Бифенил является термически очень устойчивым соединением.

Рентгенографические исследования свидетельствуют о том, что молекула бифенила является планарной: оба цикла находятся в одной плоскости:



Если в положениях 2, 2′, 6 и 6′ имеются заместители, то ввиду пространственных препятствий происходит поворот по связи 1—1′ и циклы ориентируются почти перпендикулярно. В случае различных заместителей в результате такого поворота молекула становится хиральной. Поэтому возможно существование двух энантиомеров, зеркальных изомеров:

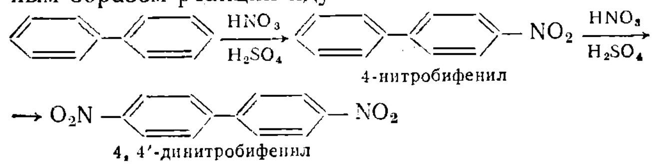


В ряду бифенила такая изомерия называется *атропизомерией*. Если атропизомеры получены в чистом виде, они показывают оптическую активность (см. Введ. 6.12).

Переход одного атропизомера в другой происходит только при высоких температурах поворотом по связи 1—1′.

Характерно, что молекула бифенила имеет более сопряженную систему, чем бензол, поэтому электронодонорные свойства у него более ярко выражены, энергия ионизации меньше (8,2 эВ). Это значительно облегчает реакции с электрофильными реагентами.

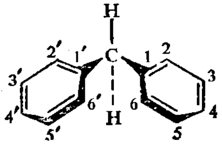
Химические свойства. Бифенил легко галогенируется, нитруется и вступает в другие реакции электрофильного замещения. Главным образом реакции идут в положениях 4 и 4′:



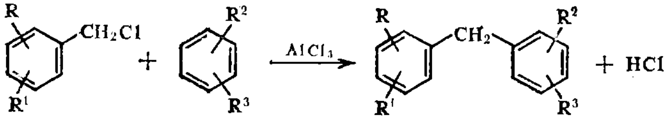
Применение. Бифенил широко применяется в качестве теплоносителя для обогревания химических реакторов и других установок. Обычно используют смесь бифенила с дифениловым эфиром, так называемый *даутерм*. Производные бифенила (например, бензидин) применяются в производстве красителей.

2. ДИФЕНИЛМЕТАН

В молекуле дифенилметана два бензольных цикла соединены с метиленовой группой:

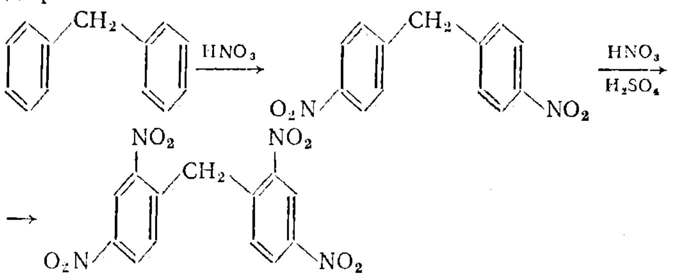


Дифенилметан и его производные образуются в реакциях алкилирования по методу Фриделя — Крафтса из бензилхлорида и бензола или их гомологов:

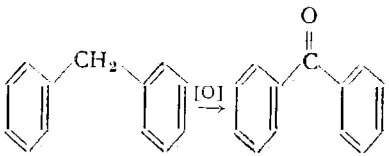


Дифенилметан и его гомологи являются бесцветными соединениями со слабым приятным запахом. Дифенилметан плавится при 26—27 °С, а кипит при 261—262 °С.

В отличие от бифенила дифенилметан содержит полностью изолированные бензольные циклы, между ними нет сопряжения. По своим химическим свойствам дифенилметан напоминает толуол. Он легко реагирует с электрофильными реагентами, при этом в основном образуются 4,4′-дизамещенные и 2,4,2′4′-четырехзамещенные дифенилметаны:



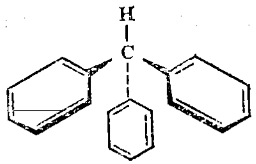
В дифенилметане легко окисляется метиленовая группа, при этом образуется дифенилкетон (бензофенон):



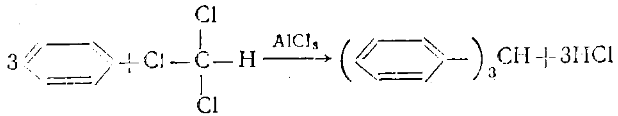
Дифенилметан используется в качестве добавки к растворителям в лакокрасочной промышленности, а также для отдушки мыл.

3. ТРИФЕНИЛМЕТАН

Трифенилметан является тризамещенным метаном и содержит три изолированных бензольных цикла:



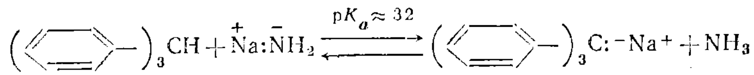
Получают трифенилметан реакцией Фриделя — Крафтса из хлороформа и бензола:



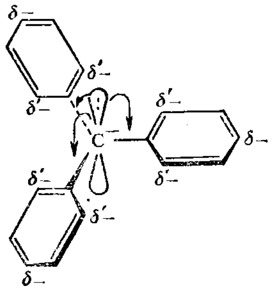
Трифенилметан образует бесцветные кристаллы с т. пл. 92,5 °С и т. кип. 360 °С.

Для трифенилметана характерны реакции электрофильного замещения в бензольных циклах. Но самыми интересными являются реакции у центрального атома углерода, связанные с образованием весьма стабильных карбаниона, свободного радикала и карбокатиона.

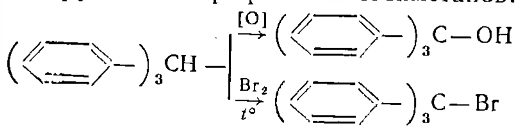
При взаимодействии с амидом натрия в растворе жидкого аммиака образуется трифенилметанид-ион (красного цвета), происходит ионизация связи С—Н:



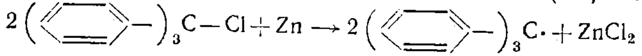
Несмотря на то что центральный углеродный атом в анионе находится в состоянии sp^2-гибридизации, все три бензольных цикла в одной плоскости разместиться не могут, так как мешает отталкивание *о*-атомов водорода. Бензольные циклы вывернуты из плоскости на 30. . .40° (структура «воздушного винта»):



Трифенилметан легко окисляется до трифенилметанола и галогенируется до трифенилгалогенметанов:



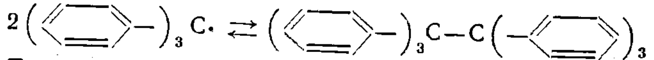
Эти реакции осуществляются по свободнорадикальному механизму. Свободный радикал трифенилметил принадлежит к стабилизированным свободным радикалам. Наиболее просто его генерировать из трифенилхлорметана и металлов (Zn, Na):



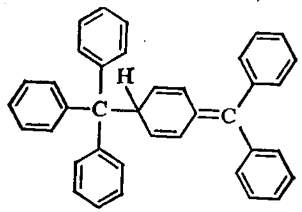
Трифенилметил-радикал желтого цвета. В растворе он существует в равновесии со своим димером. Впервые образование этого радикала наблюдал в 1900 г. М. Гомберг, и это был первый случай получения относительно стабильного свободного радикала.

В равновесной смеси раствора существует 3—5% свободного трифенилметил-радикала, он реагирует с кислородом и образует пероксид, реагирует с иодом и образует трифенилиодметан.

Долгое время считали, что при димеризации трифенилметила образуется гексафенилэтан:

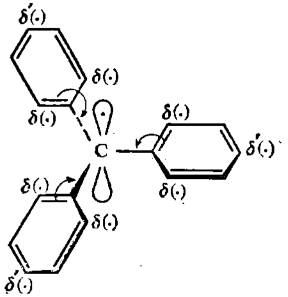


Теперь установлено, что димер имеет совершенно другое строение:

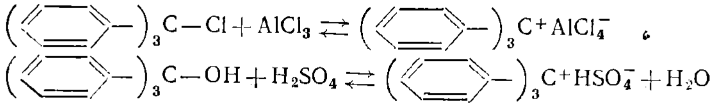


По-видимому из-за пространственных затруднений образование гексафенилэтана маловероятно, и димеризация осуществляется с участием одного атома углерода бензольного цикла в *n*-положении.

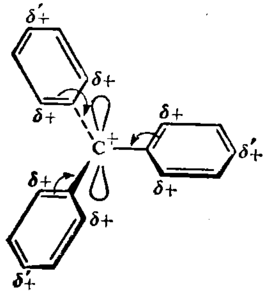
Стабилизацию трифенилметила вызывает значительная делокализация неспаренного электрона:



Трифенилметил-катион (красно-оранжевого цвета) образуется при ионизации трифенилхлорметана (раствор в жидком SO_2, присутствие $AlCl_3$) или трифенилметанола (раствор в концентрированной H_2SO_4):



Трифенилметил-катион имеет большую сопряженную систему и вследствие этого происходит значительная делокализация положительного заряда, катион в определенных условиях является стабильной частицей.



С водой трифенилметил-катион образует трифенилметанол.

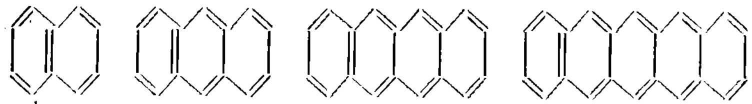
Практическое применение в качестве исходного для органического синтеза нашли трифенилхлорметан, трифенилметанол, а также трифенилметилтетрафторборат $(C_6H_5)_3C^+BF_4^-$.

Большое значение имеют красители на основе трифенилметана (гл. XXX.5).

В. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЦИКЛАМИ

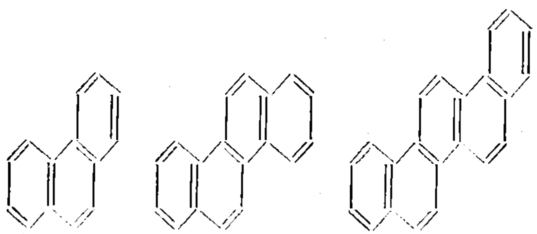
Существует три основных типа конденсированных систем:

а) линейно конденсированные циклы:



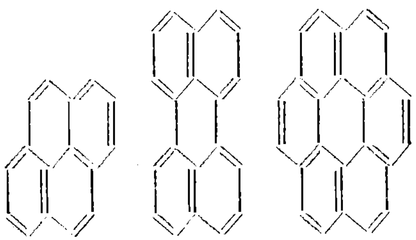
нафталин антрацен тетрацен пентацен

б) ангулярно конденсированные циклы:



фенантрен хризен пицен

в) периконденсированные циклы:



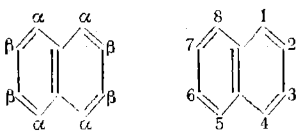
пирен перилен коронен

Полициклические арены с конденсированными циклами будут рассмотрены по отдельным типам.

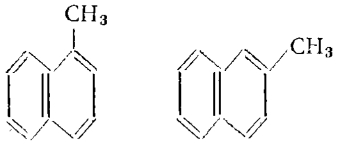
1. НАФТАЛИН

Впервые нафталин изолирован из продуктов сухой перегонки каменного угля в виде бесцветных кристаллов со своеобразным запахом. Первым структурную формулу нафталина написал К. Гребе (1866).

1. Изомерия и номенклатура. Углеродные атомы в молекуле нафталина неодинаковы; в ней имеются четыре одинаковых α-положения и четыре β-положения:



Могут быть два монозамещенных нафталина:



α-метилнафталин β-метилнафталин

Дизамещенных нафталинов с одинаковыми заместителями может быть десять.

2. Методы получения. Главным источником нафталина является каменноугольная смола. Известны методы дегидроциклизации алканов C_{10}—C_{12}, в результате чего получаются нафталин и его гомологи.

3. Физические свойства и природа связей. Нафталин и его гомологи (табл. 19) представляют собой бесцветные вещества со своеобразным неприятным запахом.

Рентгенографические и электронографические данные свидетельствуют о том, что молекула нафталина планарна, оба цикла одинаковы, но длины связей различны. На рис. 72 приведены данные, полученные методом электронографии (1981).

Таблица 19. **Температура плавления и кипения нафталина и некоторых его гомологов**

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Нафталин	80	218 (легко возгоняется)
1-Метилнафталин	—22	241
2-Метилнафталин	32	241
2,6-Диметилнафталин	110	261

Сопряженную π-электронную систему нафталина можно характеризовать расчетами по методу МО Хюккеля. На рис. 73 и 74 приведены диаграмма энергетических уровней и некоторые квантовохимические параметры. Энергия π-электронов нафталина $E_\pi = 10\alpha + 13{,}684\beta$; энергия делокализации $\Delta E_\pi^{\text{дел}} = 3{,}684\ \beta$.

Энергия циклической делокализации нафталина получена сравнением с *о*-дивинилбензолом, и она оказывается меньше, чем для

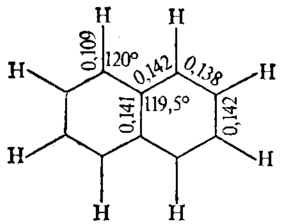


Рис. 72. Длины связей (нм) и валентные углы в молекуле нафталина

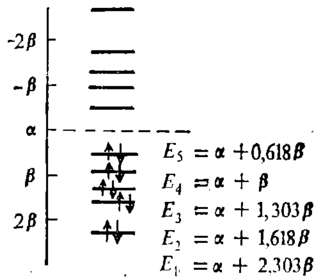


Рис. 73. Диаграмма энергетических уровней нафталина

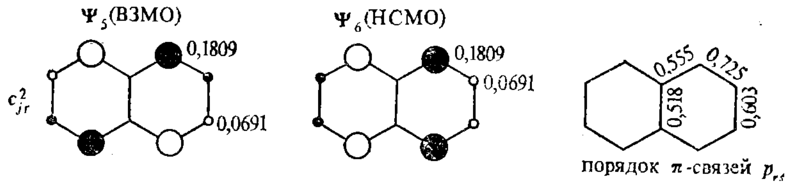
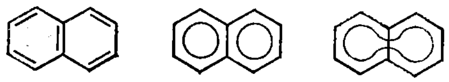


Рис. 74. Одноэлектронная плотность во фронтальных орбиталях нафталина и порядок π-связей

бензола: $\Delta E_\pi^{\text{цикл. дел.}} = 0{,}844\ \beta$. Это означает, что образование конденсированной системы из двух циклов дает меньший выигрыш энергии, и в реакциях легче будет идти присоединение и превращение системы нафталина в систему дизамещенного бензола.

Энергия ВЗМО нафталина значительно выше, чем для бензола, что свидетельствует об увеличении электронодонорных свойств (ЭИ=8,13 эВ). Распределение плотности электронов в ВЗМО и НСМО показывает, что наиболее уязвимым местом нафталина является α-положение.

В молекуле нафталина π-связи более локализованы, чем в бензоле, есть разница в длинах связей и p_{rs}. Поэтому более оправдано применение обычных структурных формул Кекуле (*а*):

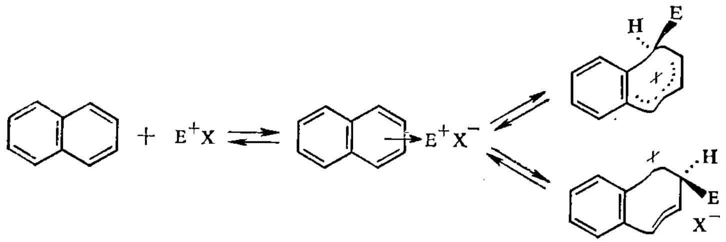


а *б* *в*

Иногда встречаются структурные формулы (*б*) и (*в*). Однако способ написания (*б*) малооправдан, так как молекула нафталина никак не может быть идентифицирована как две независимые системы бензола.

4. Химические свойства. а) Для нафталина типичны р е а к ц и и з а м е щ е н и я при взаимодействии с электрофильными реагентами, которые проходят легче, чем в случае бензола и его гомологов. В то же время легче протекают и реакции присоединения.

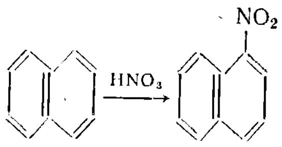
Для нафталина характерны более сильные электронодонорные свойства, чем для бензола и его гомологов, поэтому он легче образует π-комплексы. В отличие от бензола могут образоваться два σ-комплекса в положениях α и β:



Поэтому в реакциях могут получаться два изомера: α и β. Обычно в реакциях замещения получаются α-изомеры. Это согласуется с данными квантово-химических расчетов (плотность электронов в ВЗМО больше в α-положении). Кроме того, σ-комплекс с sp^3-гибридным углеродным атомом в α-положении более стабилен. Поэтому реакции в α-положении идут быстрее. Но в некоторых случаях, если реакция обратима, при повышенных температурах образуется β-изомер (сульфирование). Иногда роль играет также растворитель.

б) А л к и л и р о в а н и е и а ц и л и р о в а н и е нафталина происходят легче, чем в случае бензола и толуола. Обычно образуется смесь α- и β-замещенных. Их соотношение можно регулировать изменением растворителя и температуры реакции.

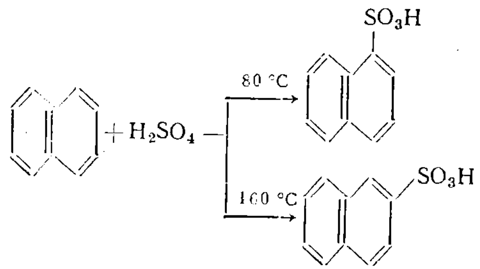
в) Н и т р о в а н и е легко осуществляется азотной кислотой:



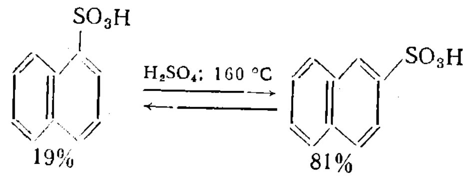
α-нитро-нафталин

При более интенсивном нитровании получается смесь 1,5- и 1,8-динитронафталинов.

г) С у л ь ф и р о в а н и е происходит при растворении нафталина в концентрированной серной кислоте:

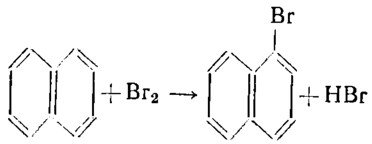


В зависимости от температуры реакции получаются преимущественно или α-, или β-нафталинсульфоновые кислоты. α-Изомер при нагревании в серной кислоте может превращаться в β-изомер. При 160 °C образуется равновесная смесь с преимущественным содержанием β-изомера:



β-Изомер термодинамически более стабилен, чем α-изомер, поэтому в обратимой реакции сульфирования нафталина при высоких температурах, где достигается термодинамическое равновесие, больше образуется β-изомера (термодинамически контролируемая реакция). При более низких температурах термодинамическое равновесие не достигается, поэтому получается α-изомер, образование которого идет быстрее (кинетически контролируемая реакция) (см. гл. III.Б.3).

д) Г а л о г е н и р о в а н и е проходит очень легко:

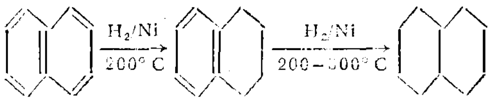


α-бром-нафталин

В избытке брома получается смесь 1,4- и 1,5-дибромнафталинов. Иногда при галогенировании образуются также продукты присоединения галогена к двойным связям одного бензольного цикла.

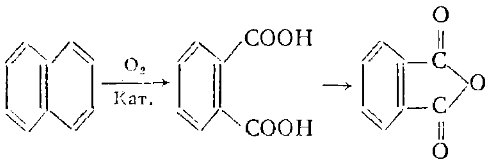
е) Для нафталина характерны также р е а к ц и и п р и с о е д и н е н и я. Легче, чем к бензолу, присоединяется хлор, известны реакции присоединения брома. При каталитическом гидриро-

вании нафталина легко получается тетрагидронафталин (тетралин). Дальнейшее гидрирование до декалина идет в более жестких условиях:



тетралин декалин

ж) Нафталин окисляется различными окислителями. Конечным продуктом окисления является фталевая кислота:

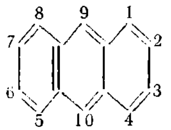


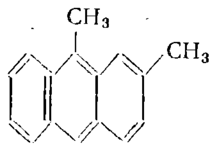
Окисление осуществляют в промышленных масштабах в паровой фазе над оксидными катализаторами, содержащими V_2O_5 при повышенной температуре. В этих условиях образующаяся фталевая кислота превращается во фталевый ангидрид.

5. Применение. Нафталин используется главным образом для производства фталевого ангидрида. Продукты гидрирования нафталина тетралин и декалин применяются в качестве растворителей в лакокрасочной промышленности. Нафталинсульфокислоты и нитронафталин являются исходными веществами для производства красителей.

2. АНТРАЦЕН

Впервые антрацен выделен из каменноугольной смолы в 1832 г. Дюма и Лораном. Структурная формула с тремя конденсированными бензольными циклами написана позже, в 1866 г.:

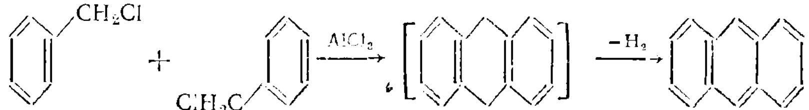




2, 9-диметилантрацен

1. Синтетические методы получения. Антрацен и его гомологи могут быть получены в реакциях алкилирования по методу Фриделя—Крафтса при использовании в качестве исходных веществ бензола, его гомологов, галогенметилпроизводных, полигалогеналканов. Например, при взаимодействии бензилхлорида с $AlCl_3$ образуется антрацен. Происходит алкилирование бензилхлорида бензилхлоридом, промежуточным продуктом является 9,10-дигидро-

антрацен, который легко отщепляет водород:



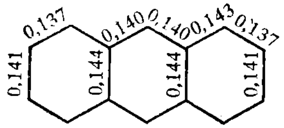
9, 10-дигидроантрацен антрацен

Антрацены получают также восстановлением 9,10-антрахинона и его производных (гл. XXX.5).

2. Физические свойства и строение. Антрацен и его гомологи являются бесцветными или бледно-желтыми кристаллическими веществами с высокими температурами плавления. Так, антрацен плавится при 216,6 °С, а кипит при 351 °С. Для растворов и особо чистых кристаллов характерна фиолетовая флуоресценция.

Антрацен имеет ярко выраженные электронодонорные свойства (ЭИ=7,4 эВ).

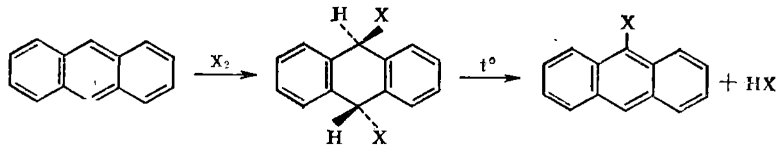
Длины связей в молекулах антрацена и нафталина близки. Углы между связями 119—121°.



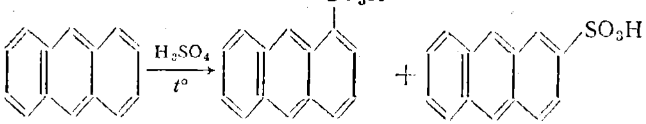
Квантово-химические расчеты показывают, что наибольшая свободная валентность наблюдается в положениях 9 и 10. Там и ожидается наибольшая реакционная способность.

3. Химические свойства. Химические свойства антрацена отличаются некоторыми особенностями. Взаимодействие с электрофильными реагентами проходит легко, но во многих случаях сначала получаются продукты присоединения в положениях 9 и 10. При нагревании продукты присоединения превращаются в замещенные антрацены. Для антрацена более, чем для нафталина, характерны реакции присоединения.

При галогенировании могут быть выделены промежуточные продукты присоединения (X=Cl, Br):

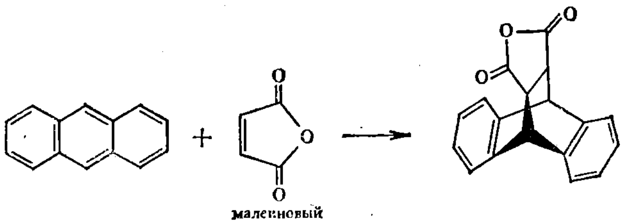


В реакции сульфирования при повышенной температуре удается получить 1- и 2-антраценсульфоновые кислоты. Первичным продуктом является 9-антраценсульфоновая кислота, которая перегруппировывается:



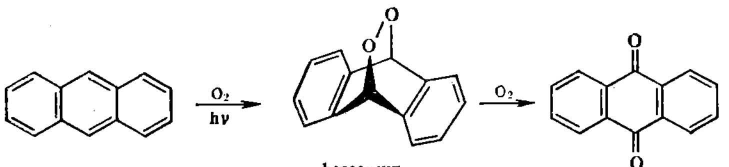
Антрацен легко гидрируется водородом в присутствии катализатора с образованием 9,10-дигидроантрацена.

Своеобразно присоединение активных диенофилов (соединений с активированной двойной связью), когда антрацен выступает в качестве сопряженного диена:



малеиновый ангидрид

Антрацен весьма легко окисляется. Первичным продуктом окисления кислородом при освещении является нестабильный фотооксид:



фотооксид антрацена   9,10-антрахинон

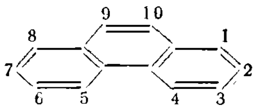
Конечным продуктом окисления является 9,10-антрахинон. Это же соединение образуется при окислении антрацена другими окислителями.

Все химические свойства антрацена свидетельствуют о том, что это соединение во многом значительно отличается от нафталина и тем более от бензола. Доминируют реакции присоединения, сильно уменьшена тенденция регенерировать в реакциях сопряженную систему антрацена.

Применение. Антрацен высокой чистоты (содержание примесей ниже 10^{-3}%) изучается как органический полупроводник и фоточувствительный материал. Большое значение имеет 9,10-антрахинон — исходное для важных красителей (гл. XXX.5).

3. ФЕНАНТРЕН

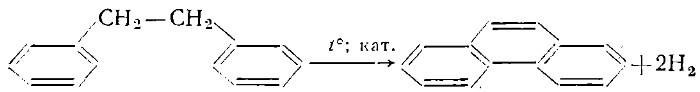
Фенантрен, так же как и антрацен, содержится в каменноугольной смоле и является структурным изомером антрацена с ангулярно конденсированными циклами:



фенантрен

Для монозамещенных фенантренов существует пять изомеров (1-, 2-, 3-, 4- и 9-), для монозамещенных антраценов — только три (1-, 2- и 9-).

1. Синтетические методы получения. Кроме извлечения из каменноугольной смолы известны также пути синтетического получения фенантрена и его гомологов. Эти методы основываются на дегидроциклизации *o,o'*-диалкилбифенилов или производных 1,2-дифенилэтана:

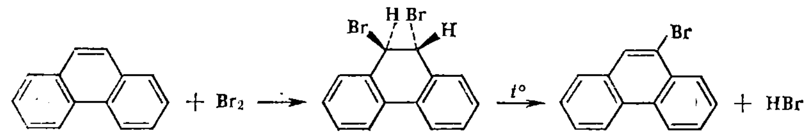


1, 2-дифенилэтан

2. Физические свойства и строение. Фенантрен и его гомологи представляют собой бесцветные кристаллические вещества с более низкой температурой плавления и лучшей растворимостью, чем соответствующие аналоги антрацена. Например, фенантрен плавится при 100 °C, а кипит при 340 °C.

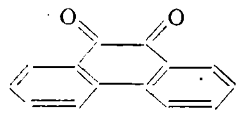
Молекула фенантрена является более стабильной, чем молекула антрацена, разница составляет около 33 кДж/моль. Донорные свойства у фенантрена выражены слабее, чем у антрацена (ЭИ=7,9 эВ). Это свидетельствует о том, что в молекуле фенантрена осуществляется более значительное взаимодействие π-электронов (делокализация), чем в молекуле антрацена.

3. Химические свойства. Фенантрен легко вступает в реакции с электрофильными реагентами. Реакционная способность у фенантрена ниже, чем у антрацена. Наиболее активными являются положения 9 и 10, при этом в отдельных случаях можно выделить промежуточные продукты присоединения. Например:



При каталитическом гидрировании фенантрена получается 9,10-дигидрофенантрен. В более жестких условиях может быть получен тетрадекагидрофенантрен (пергидрофенантрен).

Окисление фенантрена различными окислителями приводит к фенантренхинону:

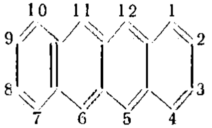


фенантренхинон

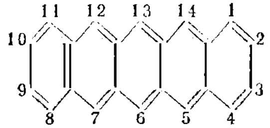
4. Применение. Фенантрен применяется в качестве исходного сырья в органическом синтезе, например для получения фенантренхинона, который, в свою очередь, используется для синтеза красителей. Производные фенантрена, особенно частично или полностью гидрированные, содержатся в природных продуктах (алкалоиды, стероиды).

4. ТЕТРАЦЕН И ПЕНТАЦЕН

Тетрацен впервые был выделен из технического антрацена методом хроматографии. Это значит, что тетрацен в небольших количествах содержится в каменноугольной смоле. В еще меньших количествах там содержится пентацен:

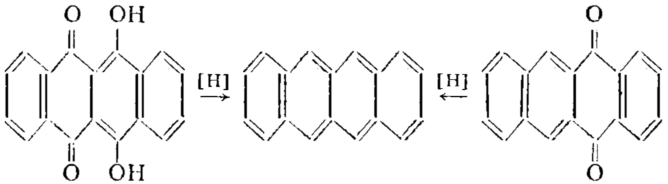


тетрацен



пентацен

1. Получение. Тетрацен и пентацен получают восстановлением кислородсодержащих производных — хинонов и гидроксисоединений. Эти соединения соответственно получают различными реакциями ацилирования и конденсации:



дигидрокситетрацен-хинон тетраценхинон

2. Физические свойства и строение. Тетрацен и пентацен выделяются среди других аренов своеобразными физическими свойствами. Тетрацен образует желто-оранжевые кристаллы с температурой плавления 357 °С, а пентацен — сине-фиолетовые кристаллы с температурой разложения более 300 °С. При пониженном давлении тетрацен и пентацен возгоняются.

При увеличении числа циклов в линейно конденсированных полициклических аренах значительно понижается как энергия ионизации, так и энергия возбуждения молекулы. В табл. 20 приведены значения энергии ионизации и максимумы поглощения, соответствующие переходу в первое возбужденное состояние ($S_0 \rightarrow S_1$). В таблице приведен только один из нескольких максимумов колебательной структуры перехода $S_0 \rightarrow S_1$, соответствующий так называемому 0—0-переходу.

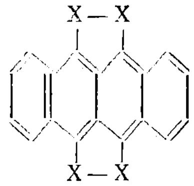
Таблица 20. **Энергии ионизации и длинноволновое поглощение некоторых аренов**

Соединение	ЭИ, эВ	Поглощение, соответствующее переходу $S_0 \longrightarrow S_1$ (0—0)	
		λ, нм	ε
Бензол	9,24	261,5	~200
Нафталин	8,13	315	~300
Антрацен	7,41	374	~8 000
Тетрацен	7,01	473	~10 000
Пентацен	6,64	580	~12 000

3. Химические свойства и применение. Благодаря низким энергиям ионизации тетрацен и пентацен очень легко реагируют с электрофильными реагентами, окисляются. Наиболее активными положениями являются 5, 6, 11, 12 для тетрацена и 6, 13 — для пентацена. При окислении получаются хиноны.

Тетрацен и пентацен могут быть использованы как органические полупроводники и фотопроводники. При освещении тонкой пленки этих веществ резко повышается их электропроводность.

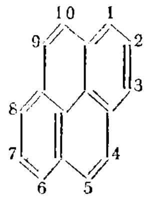
На основе тетрацена синтезируют его халькогенпроизводные, которые используются для получения материалов с металлической проводимостью (органических металлов):



тетрахалькогенотетрацены (X=S, Se, Te)

5. ПЕРИКОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ

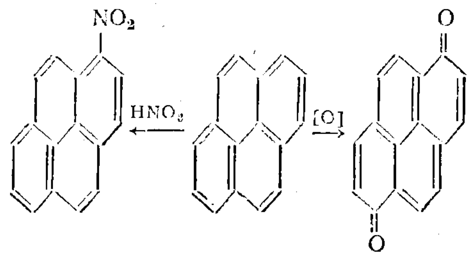
Главным источником получения периконденсированных аренов является каменноугольная смола.



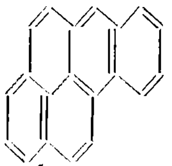
пирен

1. Пирен является бесцветным кристаллическим веществом с т. пл. 156 °С, его растворы имеют характерную голубую флуоресценцию. Энергия ионизации пирена (7,4 эВ) выше, чем тетрацена.

Пирен легко вступает в реакции электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование). По химическим свойствам пирен напоминает нафталин, только имеет бо́льшую реакционную способность. При нитровании получается 1-нитропирен, при окислении — 1,6-пиренхинон:

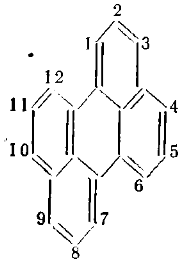


Пирен является исходным сырьем для синтеза органических красителей.



бензпирен

2. Бензпирен — вещество желтого цвета с т. пл. 179 °С. В небольших количествах содержится в каменноугольной смоле. Для бензпирена характерно сильное физиологическое действие — он принадлежит к к а н ц е р о г е н н ы м с о е д и н е н и я м, вызывая образование злокачественных опухолей, главным образом рака кожи. Подобные свойства обнаружены и у некоторых других периконденсированных аренов.



перилен

3. Перилен представляет собой золотисто-желтые кристаллы с т. пл. 274 °С. Впервые был выделен из каменноугольной смолы. Может быть получен из 1,8-дииоднафталина нагреванием в присутствии меди или термическим декарбоксилированием 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. Перилен является сильным электронодонором, его энергия ионизации (7,0 эВ) сравнима с ЭИ тетрацена. Легко вступает в реакции с электрофильными реагентами, окисляется. По химическим свойствам напоминает нафталин. При нитровании перилена получается 3,10-динитроперилен, при окислении — 3,10-периленхинон.

Производные перилена являются важными органическими красителями, в том числе люминесцирующими красителями (диимиды перилентетракарбоновой кислоты).

Г. СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ И ПОНЯТИЕ ОБ АРОМАТИЧНОСТИ

Из рассмотренного выше экспериментального материала следует, что для шестичленных циклических систем с тремя двойными связями (бензольная система) характерна выдающаяся стабильность. Трудно протекают реакции присоединения, доминируют своеобразные реакции замещения. Поэтому такие соединения выделили в особый класс, дав им название *ароматические углеводороды* или *ароматические соединения* (некоторые соединения такого типа обладают приятным запахом). Структурные особенности (система циклогексатриена) и особые химические свойства (легкое замещение, трудное присоединение) стали называть *ароматическими свойствами*. Впоследствии к ароматическим соединениям причислили также все полициклические соединения с конденсированными циклами, несмотря на то, что не все они отвечали основному требованию — вступать только в реакции замещения.

Для соединений бензольного ряда почти во всех реакциях характерна тенденция сохранить тип (систему циклогексатриена), регенерировать систему циклогексатриена. Эта способность к регенерации типа уменьшается при переходе к полициклическим системам с конденсированными циклами. Особенно резко это наблюдается в ряду линейно конденсированных соединений (нафталин→пентацен). Напротив, для периконденсированных аренов способность к регенерации сопряженной системы изменяется меньше и напоминает поведение системы нафталина.

Большую стабильность системы циклогексатриена объяснил Э. Хюккель в 1931 г. (гл. VI.А.3). Основываясь на результатах квантово-химических расчетов, он показал, что при образовании циклических замкнутых сопряженных систем происходит циклическая делокализация π-электронов, что дает большой выигрыш энергии (энергия делокализации).

Для циклических сопряженных систем характерно образование в ы р о ж д е н н ы х о р б и т а л е й. Хюккель предполагал, что стабильность системы зависит также от заполнения этих орбиталей электронами. Расчеты показали, что наиболее стабильные системы получаются в том случае, если обе связывающие вырожденные орбитали заполнены (4π-электрона). Кроме того, каждая циклическая система имеет одну наиболее низко расположенную орбиталь с двумя π-электронами. Исходя из этого, Хюккель впервые сформулировал правило стабильности циклических сопряженных систем.

Правило Хюккеля гласит, что стабильными являются такие циклические планарные замкнутые сопряженные системы, которые содержат в цикле $(4n+2)$ π-электрона, где $n=0, 1, 2, \ldots$

Таким образом, стабильными являются циклические планарные сопряженные системы с $n=2$, 6, 10 и 14 π-электронов.

Следует особо обратить внимание на то, что правило Хюккеля относится только к моноциклическим системам, при этом они должны быть плоскими (очевидно, циклодекапентаен не будет стабилизированным ввиду непланарности молекулы, несмотря на присутствие десяти π-электронов). Для полициклических систем (нафталин, антрацен, фенантрен и др.) нет вырожденных молекулярных орбиталей и нет общих правил для характеристики стабильности. Сравнение стабильности этих аренов возможно только после проведения расчетов для каждого соединения в отдельности.

На основе правила Хюккеля впервые удалось объяснить особенности реакционной способности и стабильность ароматических соединений бензольного ряда, а также, с некоторой погрешностью, полициклических соединений.

Теоретически было показано, что эффект стабилизации присущ не только сопряженным шестичленным системам, но и трех-, четырех-, пяти- и семичленным сопряженным системам, число π-электронов в которых соответствует правилу Хюккеля. Впоследствии такие соединения были синтезированы и подробно изучены. Соединения такого типа были названы *небензоидными (небензольными) ароматическими системами*.

Если число π-электронов в циклической сопряженной системе не соответствует правилу Хюккеля, то обычно эти соединения малоустойчивы (например, системы с 4π-электронами, циклобутадиен). Такие системы иногда называют *антиароматическими*.

На рис. 75—79 приведены примеры трех-, четырех-, пяти-, шести- и семичленных систем с различным числом π-электронов,

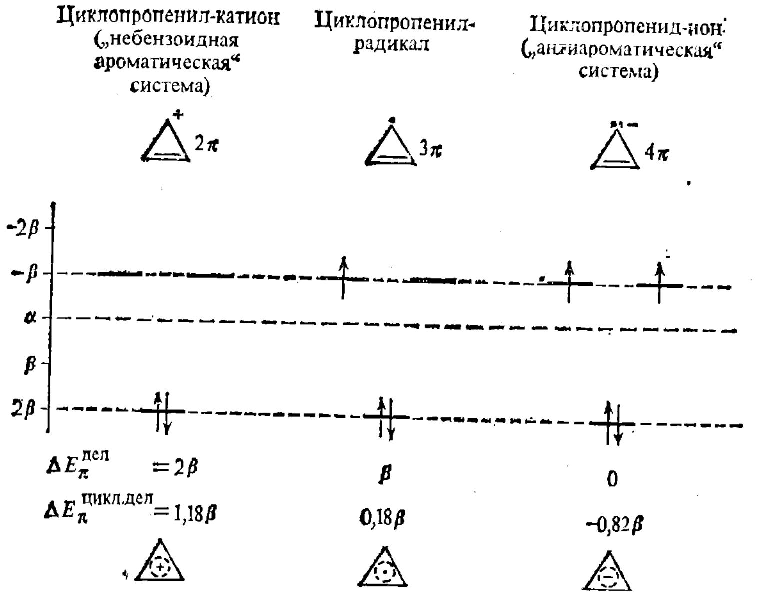


Рис. 75. Расположение МО и энергия делокализации и циклической делокализации трехчленных сопряженных систем

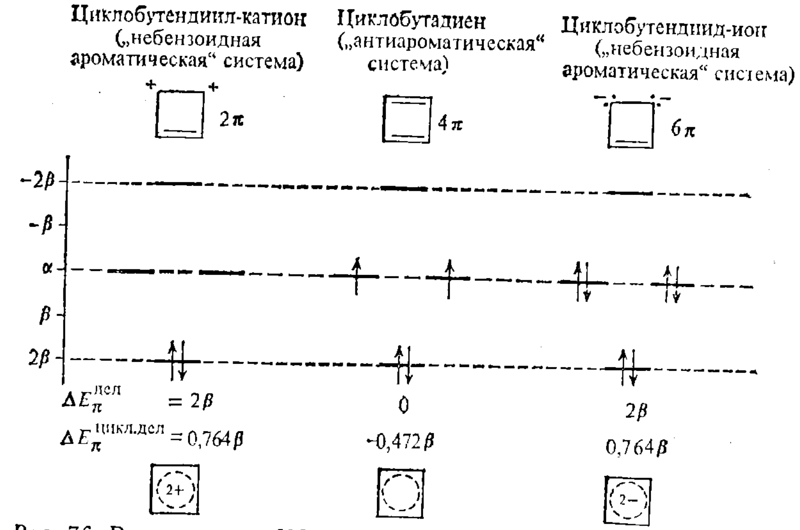


Рис. 76. Расположение МО и энергия делокализации и циклической делокализации четырехчленных сопряженных систем

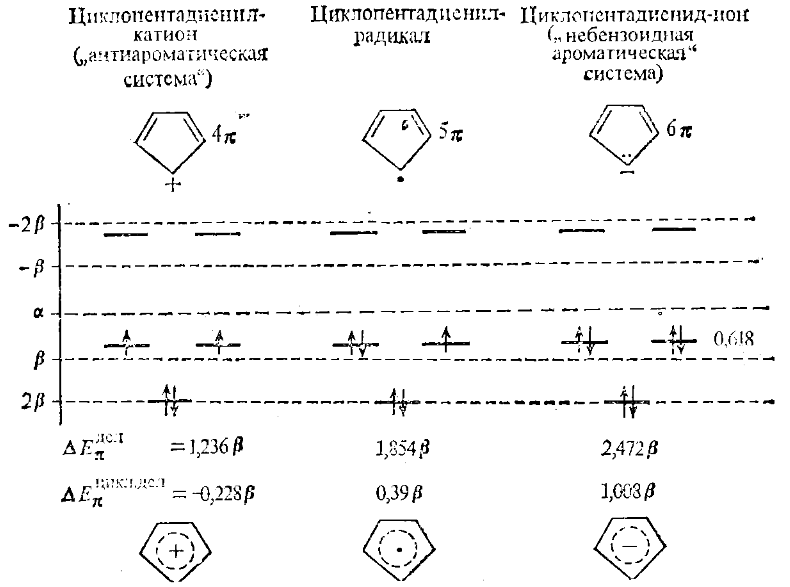


Рис. 77. Расположение МО и энергия делокализации и циклической делокализации пятичленных сопряженных систем

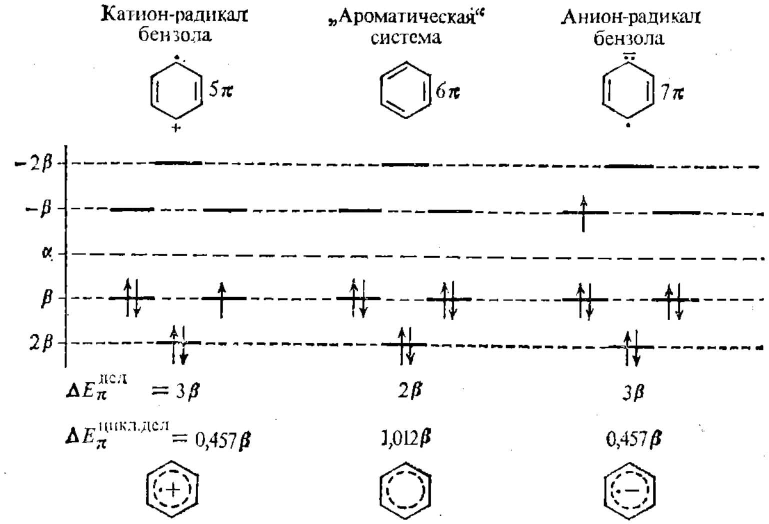


Рис. 78. Расположение МО и энергия делокализации и циклической делокализации шестичленных сопряженных систем

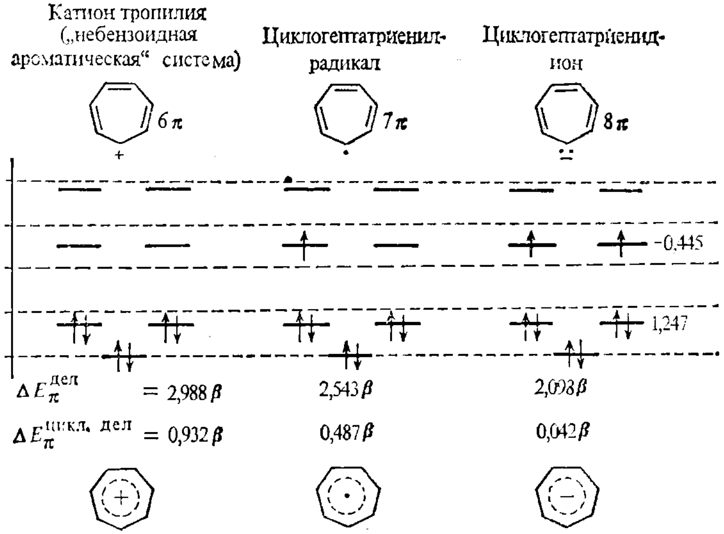
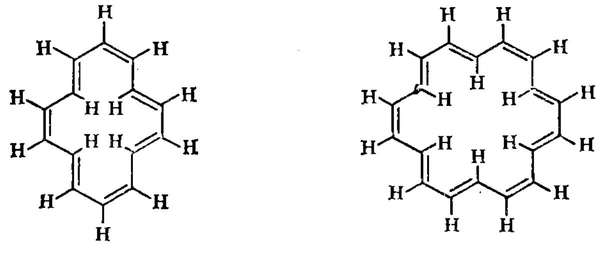


Рис. 79. Расположение МО и энергия делокализации и циклической делокализации семичленных сопряженных систем

даны энергии орбиталей и энергии делокализации и циклической делокализации. На этих примерах отчетливо демонстрируется содержание правила Хюккеля.

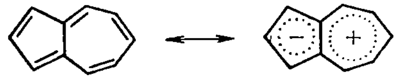
Главной особенностью циклических замкнутых сопряженных систем является их стабильность, что определяется циклической делокализацией π-электронов. Поэтому наиболее точно такие системы могут быть охарактеризованы энергией циклической делокализации (разницей между расчетными энергиями π-электронов циклической и аналогичной, но нециклической системы) (см. гл. VI.A.3). Для рассмотренных систем энергия циклической делокализации меняется в интервале от 1,18 β (катион циклопропенилия) и 1,012 β (бензол) до —0,472 β (циклобутадиен) и даже до —0,82 β (циклопропенид-ион). Совершенно ясно, что отрицательные значения энергии обозначают крайнюю нестабильность системы и, возможно, оправдывают определение «антиароматичность». Однако имеются значения энергии циклической делокализации меньше β, но больше 0,2 β. Какие системы считать достаточно стабилизированными? Исходя из правила Хюккеля, такими системами могут быть сопряженные циклические молекулы с $\Delta E_\pi^{цикл.\ дел} > 0{,}76\ \beta$.

Известен ряд небензоидных ароматических систем, обладающих стабилизацией вследствие циклической делокализации, например производные катиона циклопропенилия (см. гл. V.A), циклопентадиенид-иона (см. гл. V.B), катиона тропилия (гл. V.Д). Синтезированы аннулены с 14 и 18 π-электронами, которые выявляют характерные для ароматических соединений сигналы протонов в спектрах ПМР, но стабильность их меньше ввиду внутримолекулярного отталкивания атомов водорода внутри цикла, что делает молекулу непланарной:



[14]-аннулен [18]-аннулен

Стабильной является также своеобразная система из конденсированных циклов циклопентадиена и циклогептатриена — *азулен*— кристаллическое вещество синего цвета:



Но в то же время существуют циклические сопряженные системы с небольшой энергией циклической делокализации (например, свободные радикалы циклопентадиенил, циклогептатриенил, ион-радикалы бензола). Считать ли их ароматическими?

Поэтому необходимо уточнить, что именно в настоящее время подразумевается под понятием «ароматичность». Одно из определений следующее: ароматический — это обладающий химическими свойствами, аналогичными свойствам бензола. Считается, что циклическая молекула с сопряженной системой связей, устойчивость которой значительно больше, чем устойчивость гипотетической классической структуры, обладает ароматическим характером.

По другому определению ароматическими являются циклические сопряженные системы, которые более стабильны, чем аналогичные сопряженные системы с открытой цепью, т. е. имеют достаточно большую энергию циклической делокализации π-электронов.

В этих определениях имеются противоречия. Не все стабилизированные циклические системы, называемые ароматическими, обладают химическими свойствами бензола, т. е. не все вступают в реакции электрофильного замещения.

Таким образом, понятие «ароматичность» уже давно потеряло свое первоначальное значение и теперь применяется по традиции для удобного и сугубо качественного обозначения некоторых специфических свойств циклических сопряженных систем.

К понятию «ароматический» вполне применима цитата из книги Л. Кэррола «Алиса в стране чудес»: «Кот исчез очень медленно, начиная с кончика хвоста и кончая улыбкой, которая оставалась еще некоторое время после того, как все остальное скрылось».

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Функциональные производные углеводородов

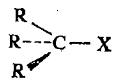
Галогенпроизводные углеводородов

Наиболее простыми производными углеводородов являются галогенпроизводные, в которых один или более атомов водорода в углеводороде замещены атомами галогенов (F, Cl, Br, I).

Число галогенпроизводных очень велико. Это определяется разнообразием самих углеводородов, расположением атомов галогена, числом и типом атомов галогена.

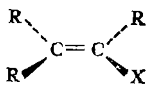
В основе классификации галогенпроизводных углеводородов лежит не принадлежность углеводорода к тому или иному классу, а тип атома углерода, с которым связан атом галогена. В каждой группе можно выделить подгруппы в зависимости от строения углеводородного остатка, природы галогена и числа атомов галогена. В основу этой классификации положена гибридизация углеродного атома (sp^3, sp^2 и sp) или, иначе говоря, пространственное расположение заместителей у этого углеродного атома (тетраэдрический, тригональный, дигональный).

I. Галогенпроизводные со связью C(sp^3)—галоген:



(X=F, Cl, Br, I).

II. Галогенпроизводные со связью C(sp^2)—галоген:



III. Галогенпроизводные со связью C(sp)—галоген:

R—C≡C—X

Эти группы галогенпроизводных значительно различаются по физическим и особенно химическим свойствам, поэтому такая классификация вполне оправдана.

В классе галогенпроизводных углеводородов рассмотрим также специальные их производные — галониевые соединения $[R—X^+—R]Y^-$.

Глава VII

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ТИПА C(sp^3)—X

1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

К галогенпроизводным углеводородов со связью C(sp^3)—X (тетраэдрический углерод — галоген) принадлежат:

а) галогеналканы $C_nH_{2n+1}X$; $C_nH_{2n+2-m}X_m$; X=F, Cl, Br, I;

б) пергалогеналканы C_nX_{2n+2};

в) галогенциклоалканы;

г) галогеналкены с атомом галогена в заместителе у этиленовой связи $R_2C{=}C(R)—C_nH_{2n}—X$;

д) галогеналкины с атомом галогена в заместителе у ацетиленовой связи $R—C{\equiv}C—C_nH_{2n}—X$;

е) галогенарены с атомом галогена в боковой цепи

$Ar—C_nH_{2n}—X$; $Ar—C_nH_{2n+1-m}X_m$

В основе названия галогенуглеводорода лежит название самой длинной неразветвленной цепи. Атомы углерода нумеруют таким образом, чтобы меньший локант получил заместитель, который в названии пишется первым, а сами заместители перечисляются в порядке алфавита.

Цепь углеродных атомов в алкенах и алкинах нумеруют так, чтобы меньшие локанты получили атомы углерода кратной связи:

$\overset{5}{C}H_3—\overset{4}{C}H(Cl)—\overset{3}{C}H_2—\overset{2}{C}H(CH_3)—\overset{1}{C}H_3$	2-метил-4-хлорпентан
$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H(Br)—\overset{3}{C}H(Cl)—\overset{4}{C}H(CH_3)—\overset{5}{C}H(F)—\overset{6}{C}H_3$	2-бром-4-метил-5-фтор-3-хлоргексан
$\overset{5}{C}H_3—\overset{4}{C}H(Cl)—\overset{3}{C}H{=}\overset{2}{C}(CH_3)—\overset{1}{C}H_3$	2-метил-4-хлорпентен-2
$Cl\overset{1}{C}H_2—\overset{2}{C}{\equiv}\overset{3}{C}—\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_2Cl$	1,5-дихлорпентин-2
$C_6H_5—CH_2CH_2F$	1-фенил-2-фторэтан

Для некоторых простейших галогенпроизводных углеводородов сохраняются также названия, в основе которых лежит название

углеводородного остатка:

CH_3Cl метилхлорид
CH_3I метилиодид
C_2H_5Br этилбромид
CH_2Cl_2 метиленхлорид
$C_6H_5CH_2Cl$ бензилхлорид
$C_6H_5CHCl_2$ бензилиденхлорид

Для некоторых галогенпроизводных сохраняются тривиальные названия:

$CHCl_3$ хлороформ
$CHBr_3$ бромоформ
CHI_3 иодоформ

Для названия полностью галогенированных углеводородов используется префикс *пер-*:

C_2F_6 перфторэтан
C_3Cl_8 перхлорпропан

Для соединения CCl_4 применяется название тетрахлорид углерода или четыреххлористый углерод.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Галогенпроизводные углеводородов получают прямым галогенированием углеводородов, присоединением галогенов или галогенводородов к алкенам и алкинам, замещением кислородсодержащих или других групп на галоген (рис. 80).

1. Прямое галогенирование. Таким методом можно получить фтор-, хлор- и бромуглеводороды. Прямое иодирование алканов неизвестно. Методы являются промышленными.

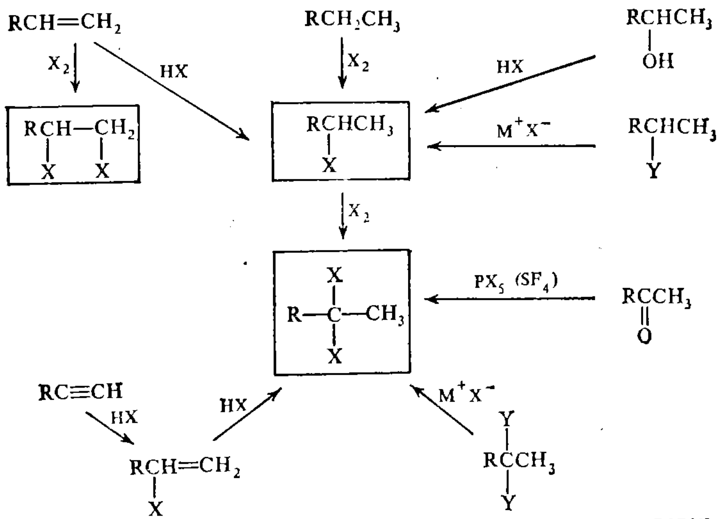


Рис. 80. Генетическая связь между углеводородами, их галогенпроизводными и кислородсодержащими соединениями

а) Фторирование. Фтор с алканами реагирует очень энергично, даже со взрывом, так как в реакции выделяется много теплоты (большая энергия образования связи С—F). Поэтому для фторирования алканов необходимы специальные условия: разбавление фтора азотом, специальная конструкция реакторов с медными сетками для эффективного отвода теплоты реакции.

В качестве переносчиков фтора используют фториды металлов (CoF_2, AgF, MnF_2). Под действием фтора образуются CoF_3, AgF_2, MnF_4, которые фторируют алканы. Так получают перфторалканы:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{F_2;\ CoF_2} C_nF_{2n+2}$$

Реакция протекает по свободнорадикальному механизму.

б) Хлорирование. Алканы реагируют с хлором под действием УФ-облучения или температуры, которые инициируют образование свободных радикалов. Эквимолярная смесь метана и хлора при УФ-облучении может взрываться. Поэтому хлорирование осуществляют в избытке алкана в реакторах с УФ-лампами. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму. Хлорирование алканов происходит постепенно:

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_nH_{2n+1}Cl + HCl \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} C_nH_{2n}Cl_2 + 2HCl \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} \text{и т. д.}$$

Наиболее легко замещается водородный атом у третичного атома углерода, труднее — у вторичного атома (см. гл. I. 4).

При хлорировании алкенов хлор обычно присоединяется к двойной связи. Только при 400. . .600 °С осуществляется аллильное хлорирование (см. гл. II.4.8).

Хлорирование алкиларенов при нагревании и освещении приводит к хлоралкиларенам (см. гл. VI. А. 4.3).

в) Бромирование. Прямое бромирование для простейших алканов (метан, этан) малохарактерно. В принципе бромирование возможно при нагревании и интенсивном облучении УФ-светом. Для гексана, гептана и других алканов возможно бромирование при кипячении и освещении:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow[t^\circ;\ h\nu]{Br_2} C_nH_{2n+1}Br + HBr$$

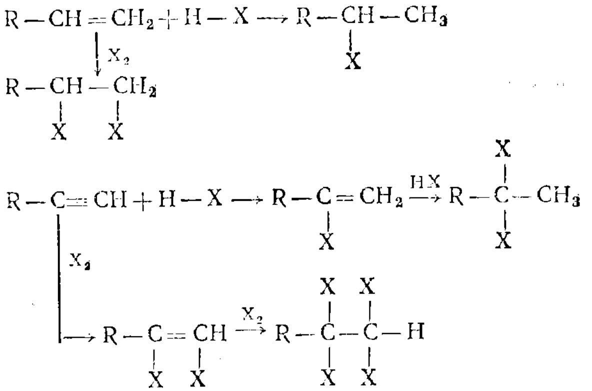
Замещенные алкены подвергаются аллильному бромированию при взаимодействии со специальными бромирующими реагентами в присутствии инициаторов — свободных радикалов (см. гл. II. 4.8).

$$R-CH=CH-CH_2R' \xrightarrow[\text{Инициатор}]{NBS} R-CH=CH-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HR'$$

Бромирование алкиларенов при нагревании и освещении приводит к образованию бромалкиларенов с атомами брома в боковой цепи.

2. Реакции присоединения к алкенам и алкинам. В реакциях присоединения галогеноводородов и галогенов получают различные

галогенпроизводные углеводородов (гл. II. 4.2; гл. IV. 4.1):



Реакции идут хорошо, если X=Cl, Br или I. Если $X_2 = I_2$, скорость реакции уменьшается. Присоединение фтора связано с выделением большого количества теплоты, поэтому процесс трудно управляем. Присоединение HF в обычных условиях не дает хороших результатов. По-видимому, это связано с малой нуклеофильностью иона HF_2^-, который обычно образуется в растворах HF. При использовании безводной HF наблюдаются лучшие выходы.

3. Реакции замещения. Используя различные галогенсодержащие реагенты, можно замещать галогеном атом кислорода в альдегидах, кетонах, группу —OH в карбоновых кислотах и спиртах. Известны также реакции замещения одного атома галогена другим.

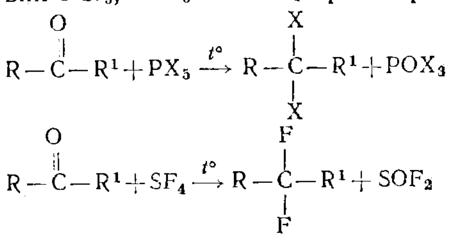
а) П о л у ч е н и е г а л о г е н п р о и з в о д н ы х и з с п и р т о в. Замещение гидроксильной группы на атом галогена в спиртах происходит под действием галогеноводородов или галогенидов фосфора и серы (гл. XIV. A. 4):

$$RCH_2-OH + H-X \rightleftarrows RCH_2-X + H_2O$$

К эффективным реагентам относятся PCl_3, $POCl_3$, PCl_5, PBr_3, PBr_5, PI_3, $SOCl_2$. Очень эффективным реагентом фторирования является SF_4:

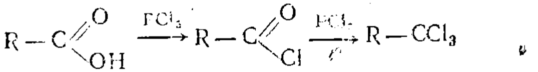
$$2RCH_2OH + SF_4 \longrightarrow 2RCH_2F + SO_2 + 2HF$$

б) П о л у ч е н и е г а л о г е н п р о и з в о д н ы х и з а л ь д е г и д о в и к е т о н о в. Эта реакция осуществляется при действии PCl_5, PBr_5 или SF_4 при нагревании:

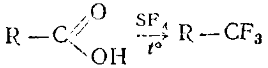


R^1 — это H, Alk, Ar.

в) П о л у ч е н и е г а л о г е н п р о и з в о д н ы х и з к а р б о н о в ы х к и с л о т. Карбоновые кислоты под действием PCl_5 превращаются в хлорангидриды (ацилхлориды), которые только при нагревании под давлением дают трихлорпроизводные:



При нагревании карбоновых кислот с SF_4 под давлением образуются трифторпроизводные:



г) В з а и м н о е з а м е щ е н и е а т о м о в г а л о г е н а в г а л о г е н п р о и з в о д н ы х. При взаимодействии галогенпроизводных с галогенидами металлов один атом галогена замещается на другой:

$$RCH_2-X + Na^+X'^- \rightleftarrows RCH_2-X' + Na^+X^-$$

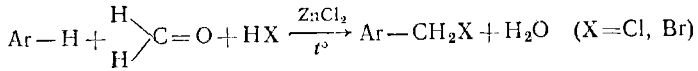
Реакция обратима и при изменении концентраций галогенид-ионов может быть направлена в сторону RCH_2X или RCH_2X'.

Практически реакция применяется для получения иод- и фторпроизводных. В последнем случае используют фториды сурьмы. Наиболее часто применяют смесь SbF_3 и $SbCl_5$:

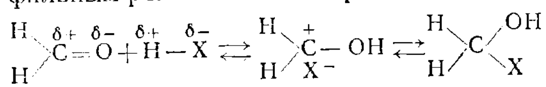
$$RCH_2Cl \xrightarrow{SbF_3+SbCl_5} RCH_2-F$$

$$RCCl_3 \xrightarrow{SbF_3+SbCl_5} RCFCl_2 \xrightarrow{SbF_3+SbCl_5} RCF_2Cl \xrightarrow{SbF_3+SbCl_5} RCF_3$$

4. Галогенметилирование аренов. При обработке аренов формальдегидом и галогеноводородом в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, $ZnCl_2$) получаются галогенметиларены:



Реакция галогенметилирования является еще одним примером электрофильного замещения у углеродного атома арена. Электрофильным реагентом в этой реакции является гидроксиметил-катион:



3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

1. Физические константы. Галогенпроизводные углеводородов при обычной температуре являются бесцветными газами или жидкостями со своеобразным сладковатым запахом. В воде нерастворимы и в большинстве случаев тяжелее ее. Некоторые полигалогенопроизводные образуют бесцветные кристаллы, полииодсоединения имеют желтую окраску (табл. 21).

Таблица 21. **Физические константы некоторых галогенпроизводных углеводородов**

Галогенуглеводород	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3F	—141,8	—78,6	0,877 (—79 °С)	
CH_3Cl	—141,8	—24,2	0,991 (—25 °С)	
CH_3Br	—93,6	3,6	1,732 (0 °С)	
CH_3I	—66,1	42,5	2,279	1,5293
CH_3CH_2F	—143,2	—37,7	0,816 (—37 °С)	1,3057 (—40 °С)
CH_3CH_2Cl	—138,7	12,2	0,921 (0 °С)	
CH_3CH_2Br	—119	38,2	1,430	1,4239
CH_3CH_2I	—108,5	72,2	1,993	1,5222
CH_2F_2		—51,6		
CHF_3	—163	—82,2		
CF_4	—184	—128	1,96 (—184 °С)	
CH_2Cl_2	—96,7	40,1	1,326	1,4237
$CHCl_3$	—63,5	61,3	1,488	1,4455
CCl_4	—22,8	76,8	1,595	1,4603
CH_2I_2	5,0	180	3,325	1,7425 (15 °С)
CHI_3	119	210 (разл.)	4,008	1,800
$CH_3CH_2CH_2Cl$	—122,8	47,2	0,892	1,3886
$CH_2{=}CHCH_2Cl$	—136,4	44,6	0,938	1,4154
$CH{\equiv}CCH_2Cl$		65	1,045	
$C_6H_5CH_2Cl$	—48,0	179,3	1,103	1,5405

Температура кипения возрастает при увеличении атомной массы галогена и числа атомов галогена и углерода. Исключением являются полифторалканы, температура кипения которых уменьшается при увеличении числа атомов фтора в молекуле полифторалкана. Это означает, что при увеличении числа атомов фтора уменьшается межмолекулярное взаимодействие. При увеличении атомного радиуса галогена увеличиваются коэффициенты преломления света. Это свидетельствует об увеличении поляризуемости при переходе от фторпроизводных к иодпроизводным.

2. Характеристика связей углерод — галоген. Энергия связи углерод — галоген в большой мере зависит от типа галогена. Наиболее прочной является связь C—F, самой слабой — связь C—I.

Таблица 22. **Некоторые характеристики связи $C(sp^3)—X$**

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Дипольный момент μ для $CH_3—X$		Длина связи, нм	Ковалентный радиус галогена, нм	Рефракция связей *R*
		Кл·м·10^{30}	D			
C—F	443	6,05	1,81	0,141	0,060	1,44
C—Cl	328	6,11	1,83	0,176	0,099	6,51
C—Br	279	5,98	1,79	0,191	0,114	9,38
C—I	240	5,34	1,60	0,210	0,136	14,61

Моногалогенпроизводные имеют значительные дипольные моменты (табл. 22), что свидетельствует о полярности связи углерод — галоген. Атом галогена имеет бо́льшую электроотрицательность, чем углеродный атом, поэтому плотность электронов сдвигается в сторону галогена и на атомах появляются эффективные заряды:

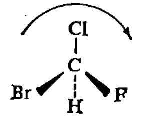
$$\overset{\delta+}{CH_3}—\overset{\delta-}{Cl} \qquad R\overset{\delta+}{CH_2}—\overset{\delta-}{Br}$$

Необходимо обратить внимание на отсутствие пропорциональности между дипольными моментами и электроотрицательностями атомов галогена. Для связи C—F следовало бы ожидать бо́льшего дипольного момента. На дипольный момент влияет не только величина электроотрицательности (индуктивный диполь), но и наличие неподеленных пар электронов и сравнительные ковалентные радиусы атомов.

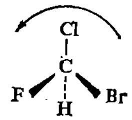
Рефракция характеризует поляризуемость связей, которая увеличивается в ряду от C—F до C—I.

Ввиду полярности этой связи углеродный атом приобретает некоторый электрофильный характер. Неподеленные пары электронов на атоме галогена придают молекулам слабые электронодонорные свойства, особенно иодидам. Энергия ионизации для $R—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}$: около 9,5 эВ, для $R—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}$: 10,5 эВ.

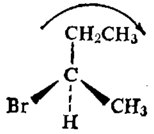
3. Хиральные галогенпроизводные углеводородов и их номенклатура. Подобно алканам, галогеналканы могут содержать в молекуле асимметрический атом углерода. Это возможно в случае различных галогенов или алкильных групп у одного атома углерода. Например:



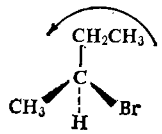
R-бромфторхлорметан



S-бромфторхлорметан



R-2-бромбутан



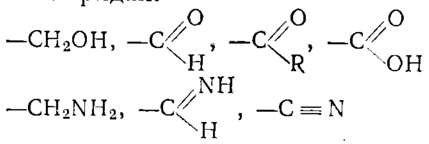
S-2-бромбутан

Для точного обозначения расположения заместителей у асимметрического атома углерода в пространстве (абсолютной конфигурации) применяется *R*,*S*-номенклатура (Кан, Ингольд, Прелог, 1956), которая вошла в правила ИЮПАК. Для этой цели вводится ряд старшинства атомов. В основе определения старшинства находится а т о м н ы й н о м е р э л е м е н т а. Таким образом, самым младшим атомом и заместителем является водород, затем

следуют Li, Be, B, C, N, O, F и т. д. В случае одинаковых атомов, связанных с асимметрическим центром, старшинство заместителя (группы) определяет «вторая оболочка» атомов. Например, старшинство групп увеличивается в ряду:

$—CH_3$, $—CH_2CH_3$, $—CH(CH_3)_2$, $—CH_2NH_2$, $—CH_2OH$, $—CH_2F$

В случае групп с различным типом связей старшинство увеличивается в рядах:

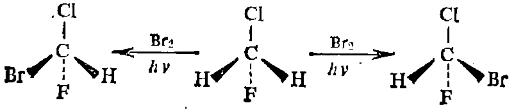


Для применения *R*,*S*-номенклатуры молекула должна быть ориентирована в пространстве определенным образом. Глаз наблюдателя смотрит по оси углерод — младший заместитель, обычно это связь С—Н. После ориентации молекулы смотрят, как три заместителя располагаются в ряд в направлении от старшего к младшему. В случае *R*(rectus)-конфигурации этот порядок соответствует направлению движения по часовой стрелке, в случае *S*(sinister)-конфигурации — против часовой стрелки.

В приведенных выше примерах молекулы ориентированы так, что наблюдатель смотрит по оси С—Н. Для бромфторхлорметана порядок от старшего к младшему соответствует ряду Br, Cl, F, а для 2-бромбутана — Br, CH_3CH_2, CH_3. Поэтому энантиомеры, расположенные слева, соответствуют *R*-, а справа — *S*-конфигурации.

Индивидуальные энантиомеры оптически активны, направление угла вращения может быть правое (+) или левое (—). Смесь равных количеств энантиомеров — оптически неактивное вещество — *рацемат* (рацемическая смесь).

Если при синтезе в молекуле возникает асимметрический атом углерода, то, как правило, получается смесь энантиомеров — рацемат (см. асимметрический синтез). Молекулу, которая при реакции становится хиральной, называют *прохиральной*, а два одинаковых атома, при замещении одного из которых возникает хиральность,— *энантиотопными*. Например, молекула фторхлорметана является прохиральной, а атомы водорода в CH_2-группе — энантиотопными. Так, при бромировании фторхлорметана возникает хиральность, но получается оптически неактивная смесь *R*- и *S*-бромфторхлорметанов (при сравнении с формулами, приведенными выше, следует учесть, что молекула повернута по связи С—Cl на 120°):



S-　　　　　　*R*-

Для получения оптически активных *R*- и *S*-бромфторхлорметанов рацемат надо разделить на оптические антиподы (гл. XXXIV. Г. 4).

В молекуле органического соединения могут быть и два асимметрических атома углерода, например в 2,3-дибромпентане $CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3$ (рис. 81). Число стереоизомеров в этом случае возрастает, так как у каждого асимметрического углеродного атома могут быть конфигурации *R* и *S*. Для 2,3-дибромпентана возможны следующие комбинации конфигураций: *R*, *R*; *R*, *S*; *S*, *R*; *S*, *S*. Следовательно, имеется четыре стереоизомера.

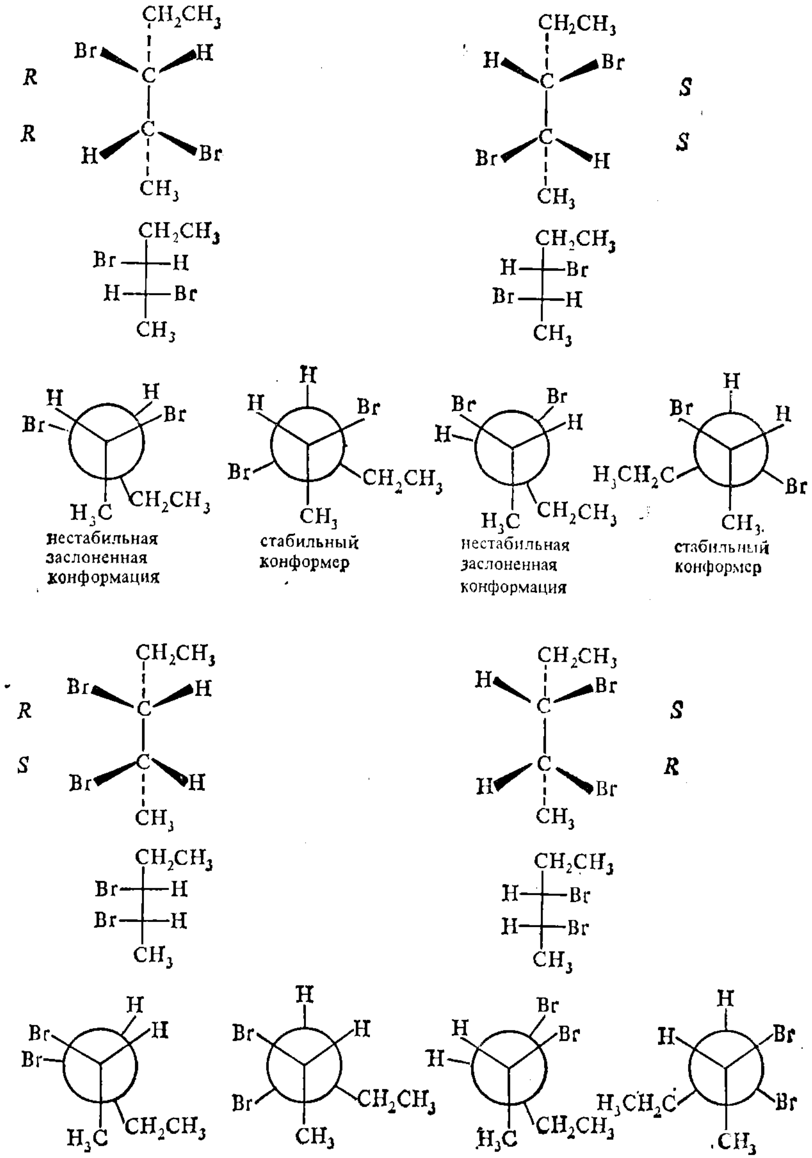


Рис. 81. Стереоизомеры 2,3-дибромпентана

На рис. 81 изображены все четыре стереоизомера в боковых проекциях, соответствующих им плоских проекциях (проекционные формулы Э. Фишера) и формулах Ньюмена. Приведены нестабильные заслоненные конформации, которые соответствуют изображенным проекциям, и рядом один из стабильных конформеров.

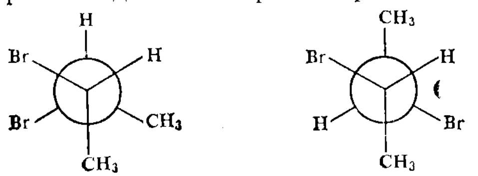
При определении конфигурации следует учесть, что порядок заместителей у одного атома углерода соответствует последовательности Br, $CHBrCH_2CH_3$, CH_3, а у другого атома — последовательности Br, $CHBrCH_3$, CH_2CH_3.

Пары R,R и S,S, S,R и R,S представляют собой оптические антиподы (зеркальные изомеры). Но молекулы с конфигурацией R,R и R,S (или S,S и S,R) не являются оптическими антиподами, они представляют собой стереоизомеры, которые называются *диастереомерами*. Диастереомеры отличаются друг от друга физическими свойствами (температурами плавления, кипения, растворимостью) и отчасти химическими свойствами. Диастереомеры получаются, если в хиральной молекуле возникает новый асимметрический центр. Атомы, при замещении которых в хиральной молекуле возникает асимметрический атом, называются *диастереотопными*. Например, в 2-бромпентане атомы водорода в метиленовой группе CH_2 являются диастереотопными.

Диастереомеры иногда называются *эритро-* и *трео-изомерами*. Их легче всего определить, пользуясь проекционными формулами Э. Фишера. Эритро-изомерами называют те, у которых два одинаковых боковых заместителя стоят в проекционной формуле по одну сторону углеродной цепи. Следовательно, S,R- или R,S-2,3-дибромпентан соответствует эритро-изомеру, а R,R- или S,S-2,3-дибромпентан—трео-изомеру.

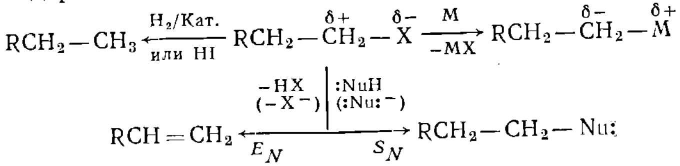
В общем случае молекула может содержать несколько асимметрических атомов углерода. Число стереоизомеров N определяется выражением $N=2^n$, где n — число асимметрических атомов углерода.

Если у двух асимметрических атомов имеется одинаковый набор заместителей, из-за симметрии молекулы число стереоизомеров уменьшается. Молекулы с конфигурацией R,S и S,R идентичны и имеют центр симметрии. Этот стереоизомер называется *мезо-формой*, он оптически неактивен, так как молекула в целом ахиральна (имеет центр симметрии). Например, 2,3-дибромбутан $CH_3CHBrCHBrCH_3$ образует три стереоизомера: оптически активные R,R- и S,S-2,3-дибромбутаны и оптически неактивную *мезо-форму* — R,S-2,3-дибромбутан. Ниже изображено пространственное строение мезо-формы при помощи формул Ньюмена; в одном из конформеров хорошо видно симметричное расположение заместителей:



4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для галогенпроизводных характерна высокая реакционная способность. Благодаря электрофильности они легко вступают в реакции с металлами (M) и различными нуклеофильными реагентами, что ведет к реакциям замещения атома галогена, отщепления галогеноводорода. Известны реакции замещения атома галогена водородом:



1. Замещение галогена водородом. Восстановление галогенпроизводных до углеводородов осуществляется водородом в присутствии обычных катализаторов гидрирования или нагреванием с иодоводородной кислотой. В последнем случае происходит замещение атома галогена на иод и восстановление действием иона I^-:

$$RCH_2X \xrightarrow[\text{Кат.}]{H_2} RCH_3 + HX$$

$$RCH_2X + 2HI \xrightarrow{t^\circ} RCH_3 + HX + I_2$$

2. Замещение галогена атомом металла. Галогенпроизводные углеводородов реагируют с металлами, в результате чего получаются металлорганические соединения или продукты их дальнейшего превращения. Металлорганические соединения подробно рассматриваются в гл. X. Здесь рассмотрим два примера: реакцию с активным щелочным металлом — натрием и менее активным металлом — магнием.

При взаимодействии с натрием происходит димеризация галогенуглеводорода с отщеплением галогена — реакция Вюрца. Реакция начинается с переноса электрона от сильнейшего электронодонора, атома натрия, на галогенуглеводород. В качестве промежуточных продуктов возникают свободные радикалы и натрийорганические соединения:

$$R\overset{\delta+}{C}H_2-\overset{\delta-}{X} + \cdot Na \longrightarrow [RCH_2 \dot{-} X]^- Na^+ \rightleftarrows R\dot{C}H_2 + Na^+X^-$$

$$R\dot{C}H_2 + \cdot Na \longrightarrow R\overset{\delta-}{C}H_2-\overset{\delta+}{Na}$$

$$R\overset{\delta-}{C}H_2-\overset{\delta+}{Na} + R\overset{\delta+}{C}H_2-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow RCH_2-CH_2R + Na^+X^-$$

Взаимодействие галогенпроизводных с магнием в растворе диалкиловых эфиров ведет к образованию магнийорганических соединений (реагентов Гриньяра, см. гл. X. Б. 1):

$$RCH_2-X + Mg \xrightarrow{R-\ddot{O}-R} R\overset{\delta-}{C}H_2-\overset{\delta+}{Mg}X$$

3. Замещение галогена при взаимодействии с нуклеофильными реагентами. Воздействие нуклеофильных реагентов (анионов и

нейтральных молекул с неподеленными парами электронов) на галогенпроизводные углеводородов ведет к замещению атома галогена:

$$\overset{\delta+}{RCH_2}-\overset{\delta-}{\ddot{X}}: + :Nu:^-M^+ \longrightarrow RCH_2-Nu: + :\ddot{X}:^-M^+$$

$$\overset{\delta+}{RCH_2}-\overset{\delta-}{\ddot{X}}: + :NuH \longrightarrow [RCH_2-\overset{+}{N}uH]:\ddot{X}:^- \rightleftarrows RCH_2-Nu: + H\ddot{X}:$$

Эту реакцию называют реакцией нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома и обозначают символом S_N (S — от англ. substitution — замещение). Необходимо заметить, что параллельно могут протекать реакции отщепления (см. ниже).

Механизм этой реакции изучался в течение нескольких десятилетий. Изучение скорости реакции S_N в зависимости от концентрации нуклеофильного реагента и строения галогенуглеводорода дало интересные результаты. Оказалось, что существуют реакции S_N, скорость которых не зависит от концентрации нуклеофильного реагента (реакции первого порядка). В то же время скорость многих других реакций S_N зависит от концентрации как нуклеофильного реагента, так и галогенпроизводного (реакции второго порядка). Так, было обнаружено, что возможны по меньшей мере два механизма S_N.

Реакция первого порядка протекает в две стадии. Первая — ионизация галогенпроизводного — является медленной стадией. В результате ионизации могут образоваться ионные пары (тесные или сольваторазделенные):

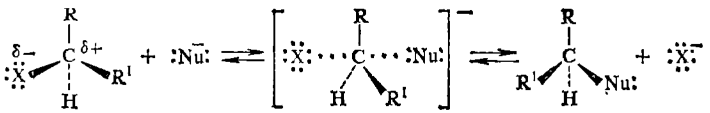
$$\overset{\delta+}{RCH_2}-\overset{\delta-}{\ddot{X}}: \xrightleftharpoons{\text{Медленно}} RCH_2^+:\ddot{X}:^-$$

Вторая стадия — взаимодействие с нуклеофильным реагентом протекает быстро:

$$RCH_2^+:\ddot{X}:^- + :Nu:^- \xrightarrow{\text{Быстро}} RCH_2-Nu: + :\ddot{X}:^-$$

Общую скорость реакции S_N лимитирует медленная стадия — ионизация. Поэтому скорость реакции не зависит от концентрации и типа нуклеофильного реагента. Такие реакции называют мономолекулярными и обозначают символом S_N1.

Реакция второго порядка является более общим случаем. Оба компонента — галогенпроизводное и нуклеофильный реагент — вступают в реакцию одновременно:



переходное состояние

Скорость реакции определяется как концентрацией и типом нуклеофильного реагента, так и концентрацией галогенпроизводного. Такие реакции называют бимолекулярными и обозначают символом S_N2.

Важно понимать, что в реакциях S_N2 происходит обращение конфигурации у атома углерода. S-Конфигурация переходит в R-конфигурацию и наоборот. Например, из R-2-бромбутана при действии щелочи получается S-бутанол-2, а из S-2-бромбутана — R-бутанол-2. Реакция S_N2 принадлежит к *стереоспецифическим реакциям*. Реакцию называют стереоспецифической, если исходные вещества, отличающиеся только стереоизомерией, превращаются в стереоизомерно разные продукты.

При реакции оптически активного 2-иодбутана с Na^+I^- оптическая активность исчезает — образуется рацемат. Это объясняется тем, что R-2-иодбутан при реакции с ионом I^- дает S-2-иодбутан, а S-2-иодбутан превращается в R-2-иодбутан, пока не наступит равновесие при 50% R- и 50% S-2-иодбутана (см. также вальденовское обращение).

В каждой конкретной реакции нуклеофильное замещение осуществляется по обоим механизмам, только сравнительные скорости реакций могут сильно отличаться. В отдельных случаях получается не первый и не второй порядок реакции, а какой-то дробный, из которого можно вычислить отдельно скорости по S_N1 и S_N2 (табл. 23).

Таблица 23. **Константы скорости реакции гидролиза бромалканов $RBr + OH^- \longrightarrow ROH + Br^-$ (80%-ный этанол, 55 °С)**

Соединение	Константа скорости реакции S_N1	Константа скорости реакции S_N2
CH_3Br	$3{,}5\cdot10^{-6}$	$2{,}14\cdot10^{-2}$
CH_3CH_2Br	$1{,}4\cdot10^{-6}$	$1{,}71\cdot10^{-3}$
$(CH_3)_2CHBr$	$\sim10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$
$(CH_3)_3CBr$	~1	—

При рассмотрении реакций S_N обращают внимание на следующие факторы: нуклеофильность реагента, растворитель и сольватация реагента, ионизирующая способность растворителя, природа нуклеофуга (уходящей группы) и пространственное строение соединения (стерические препятствия реакции, стабилизация карбокатиона).

Нуклеофильность увеличивается при увеличении поляризуемости реагента, размера аниона. Реакции способствуют полярные растворители, которые не образуют водородные связи (гл. XIV. А. 3) с нуклеофилом и таким образом его не пассивируют, например ацетон, диметилсульфоксид, диметилформамид.

Наилучшие уходящие группы — слабые основания. В ряду галогенид-ионов наиболее слабое основание I^-, за ним следуют Br^-, Cl^- и F^-.

На реакцию S_N2 сильное влияние оказывают стерические препятствия. Алкильные группы у центра реакции мешают приближе-

нию нуклеофила, поэтому третичные галогеналканы не реагируют по механизму S_N2.

Механизм S_N1 возможен в случае соединений, которые могут давать весьма устойчивые карбокатионы, таких, как третичные галогеналканы, аллил- и бензилгалогениды. Особенно ярко это видно на примере производных фенилметанов. Если принять скорость реакции гидролиза по механизму S_N1 бензилхлорида $C_6H_5CH_2Cl$ за 1, то для дифенилхлорметана $(C_6H_5)_2CHCl$ скорость равна 2000, а для трифенилхлорметана $(C_6H_5)_3CCl$ — 30 000 000.

Так как в реакциях S_N1 промежуточно образуется карбокатион, который атакуется нуклеофилом со всех сторон, стереоспецифичность обычно не соблюдается. При реакции оптически активного соединения получается рацемический продукт. Есть редкие исключения, когда соседняя группа стабилизирует конфигурацию (см. вальденовское обращение).

В органическом синтезе реакции нуклеофильного замещения используют очень широко. Перечислим некоторые из них:

1) гидролиз

$$RCH_2X + H_2O \longrightarrow RCH_2OH + HX$$
$$RCH_2X + Na^+OH^- \longrightarrow RCH_2OH + Na^+X^-$$

2) аммонолиз (получение аммониевых солей и аминов)

$$RCH_2X + NH_3 \longrightarrow [RCH_2NH_3]^+X^- \rightleftarrows RCH_2NH_2 + HX$$
$$RCH_2X + NR^1_3 \longrightarrow [RCH_2NR^1_3]^+X^-$$

3) получение простых эфиров

$$RCH_2X + Na^{+-}OR^1 \longrightarrow RCH_2OR^1 + Na^+X^-$$

4) получение сложных эфиров

$$RCH_2X + Na^{+-}OOCR^1 \longrightarrow RCH_2OOCR^1 + Na^+X^-$$

5) получение цианидов (нитрилов)

$$RCH_2X + Na^{+-}CN \longrightarrow RCH_2CN + Na^+X^-$$

6) получение иодуглеводородов

$$RCH_2X + NaI \longrightarrow RCH_2I + Na^+X^-$$

Число примеров реакций нуклеофильного замещения можно увеличить при использовании других нуклеофильных реагентов (см. с. 71).

Все S_N-реакции фактически представляют собой введение алкильной (или алкенильной, алкинильной, арилалкильной) группы у какого-то атома или группы. Поэтому галогенпроизводные углеводородов называют алкилирующими реагентами.

Реакции нуклеофильного замещения могут быть интенсифицированы при помощи межфазного катализа (см. с. 75, 340, 400, 403). Например, гидролиз водным раствором щелочи может быть проведен в двух несмешивающихся фазах (водный раствор щелочи и галогеналкан) при интенсивном перемешивании в присутствии меж-

фазного катализатора (четырехзамещенной соли аммония, краун-эфира, криптанда).

4. Активация галогенпроизводных и генерация карбокатионов. Поляризацию связи углерод—галоген можно увеличить при помощи координации галогенпроизводного с электроноакцепторами. Для этой цели используют кислоты Льюиса, которые вступают во взаимодействие с неподеленными парами электронов атома галогена (AlX_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3, SbX_3):

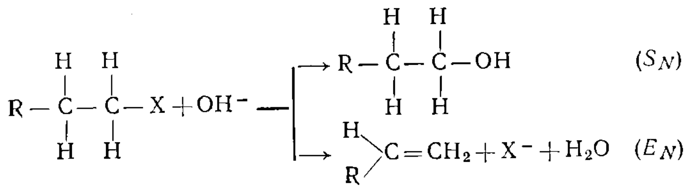
$$\overset{\delta+}{RCH_2}-\overset{\delta-}{\ddot{X}}: + AlX_3 \rightleftarrows \underset{\delta'>\delta}{\overset{\delta'+}{RCH_2}}-\ddot{X}: \rightarrow \overset{\delta'-}{AlX_3}$$

Таким образом удается алкилировать весьма слабые нуклеофилы — арены (см. гл. VI. А. 4.1. в).

Как доказано методом ПМР, этим способом при низких температурах в растворах удается генерировать свободные карбокатионы (Г. Ола). Лучше всего для этой цели подходят фторуглеводороды и сильные кислоты Льюиса (BF_3, SbF_5, PF_5):

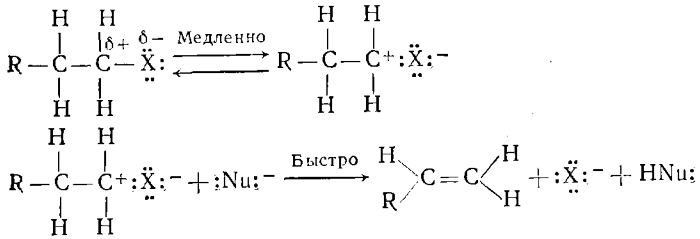
$$\overset{\delta+}{RCH_2}-\overset{\delta-}{F} + SbF_5 \rightleftarrows \overset{+}{RCH_2}SbF_6^-$$

5. Отщепление атома галогена, образование ненасыщенных соединений и карбенов. а) Образование алкенов (β-элиминирование). Реакция отщепления является конкурирующей для реакции нуклеофильного замещения, например при взаимодействии со щелочью:

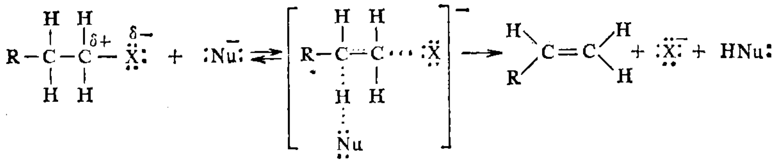


Реакция отщепления обозначается символом E_N (элиминирование нуклеофильное).

Как показали кинетические исследования реакции E_N, возможно мономолекулярное протекание реакции (первый порядок) — E_N1 и бимолекулярное (второй порядок) — E_N2. В случае E_N1 скорость реакции определяется медленной стадией — ионизацией. Затем следует быстрый распад карбокатиона на алкен и протон, который связывается нуклеофильным реагентом:



Скорость реакции E_N2 зависит от концентрации нуклеофильного реагента. В этом случае возникает переходное состояние, в котором нуклеофильный реагент предположительно связан с водородным атомом при β-углероде:



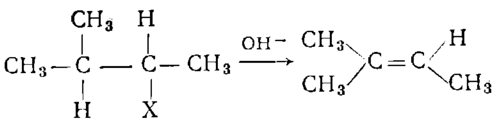
Образование алкена возможно с одновременным уходом HNu: и :Ẍ:⁻ (синхронно) или с промежуточным образованием карбаниона.

Взаимодействию нуклеофильного реагента с водородным атомом способствует индуктивный эффект атома галогена, в результате чего поляризуются связи С—Н.

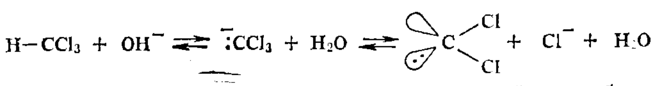
В принципе атака нуклеофилом может осуществиться как у α-, так и у β-водородного атома.

Обычно реакции E_N осуществляют действием концентрированных растворов сильных оснований, например щелочей.

Если в реакции E_N могут образоваться несколько изомерных алкенов, то преимущественно получаются те изомеры, в которых наибольшее число заместителей у двойной связи (правило Зайцева):



б) Образование карбенов (α-элиминирование). Если при взаимодействии с сильным основанием отщепляется α-водородный атом галогенпроизводного, возможно образование карбена. Это доказано для тригалогенметанов, например хлороформа:



Образуется трихлорметанид-ион, который способен генерировать дихлоркарбен выбрасыванием хлорид-иона. Образование дихлоркарбена доказывается дальнейшими реакциями (например, образованием циклопропанов в присутствии алкенов).

5. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Метиленхлорид (хлористый метилен) CH_2Cl_2 — бесцветная жидкость со сладковатым запахом, мало растворим в воде (1,3 г в 100 г воды при 25 °С). Соединение обладает наркотическими свойствами. В промышленности его получают хлорированием метана.

Метиленхлорид применяют в качестве растворителя для полимерных материалов (поливинилхлорида, полистирола, хлоркаучуков и др.). Смесь метиленхлорида с этиловым спиртом широко применяется для растворения ацетилцеллюлозы (см. с. 521) в производстве кинофотопленок.

Хлороформ $CHCl_3$ — бесцветная жидкость со сладковатым запахом, мало растворим в воде (1 г в 100 г воды при 15 °С). Соединение обладает сильными наркотическими и анестезирующими свойствами, применяется в медицине. В промышленности его получают хлорированием этилового спирта хлорной известью (см. с. 494).

Хлороформ хорошо растворяет жиры, смолы, каучук. Его используют также в промышленном органическом синтезе для получения фреонов.

При соприкосновении с воздухом, особенно на свету, хлороформ постепенно окисляется с образованием фосгена $COCl_2$.

Тетрахлорметан (четыреххлористый углерод) CCl_4 — бесцветная тяжелая негорючая жидкость со сладковатым запахом. Мало растворим в воде. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 66 °С и содержащую 96% CCl_4 и 4% H_2O. В промышленности тетрахлорметан получают хлорированием метана или сероуглерода:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Используют тетрахлорметан в качестве прекрасного растворителя, особенно для растворения жиров, масел и смол. Тетрахлорметан является исходным сырьем для промышленного синтеза (фреоны, реакции теломеризации), рекомендуется в качестве огнетушительного средства. Ядовит, вызывает повреждение печени и почек.

Дихлорэтан $ClCH_2CH_2Cl$ — бесцветная жидкость со сладковатым запахом, т. пл. —35,9 °С, т. кип. 83,5 °С, $d_4^{15} = 1{,}26$, коэффициент преломления света $n_D^{25} = 1{,}4476$. Мало растворим в воде (0,8% при 20 °С). С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 71,5 °С и содержащую 83% дихлорэтана.

В промышленности дихлорэтан получают хлорированием этилена. Он широко используется в качестве растворителя и исходного сырья в органическом синтезе (винилхлорид, этилендиамин, тиокольный каучук и др.). Дихлорэтан обладает наркотическими свойствами, но ядовит, вызывает тяжелые поражения печени.

Фреоны (хладоны) — фторхлоралканы представляют собой бесцветные газы или низкокипящие жидкости (табл. 24) и вследствие

Таблица 24. **Фреоны**

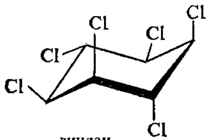
Соединение	Марка	Т. кип., °С	Теплота испарения при температуре кипения (кДж/моль)
CCl_3F	Ф-11	23,8	182,1
CCl_2F_2	Ф-12	—29,8	167,1
$CHClF_2$	Ф-22	—40,8	234,1
$C_2Cl_2F_4$	Ф-114	3,6	137,3
C_2ClF_5	Ф-115	—38,0	

своих специфических термодинамических свойств применяются в качестве хладагентов в холодильных машинах.

Фреоны получают из соответствующих хлоралканов (см. гл. VII. 2.3).

Дифторхлорметан используется также в органическом синтезе для получения тетрафторэтилена (см. гл. VIII. 5).

Гексахлорциклогексан — бесцветное кристаллическое вещество. Известно восемь стереоизомеров гексахлорциклогексана с различным положением атомов хлора. Важным является изомер с тремя рядом расположенными экваториальными и тремя аксиальными атомами хлора (γ-изомер, «линдан»).



линдан

Температура плавления этого изомера 112—113 °С. Смесь изомеров получают при фотохимическом хлорировании бензола (см. гл. VI. А. 4.4). Содержание γ-изомера 10—18%.

Смесь гексахлорциклогексанов долгие годы широко применялась в качестве сильного инсектицида («гексахлоран»). Самым эффективным является γ-изомер. В последнее время применение значительно ограничивается ввиду его ядовитых свойств и накапливания в почве и живых организмах.

Аллилхлорид (3-хлорпропен) $CH_2{=}CHCH_2Cl$ — бесцветная жидкость с резким запахом, вызывает слезотечение (лакриматор). Получают при высокотемпературном хлорировании пропена (см. гл. II. 4.8). Используют в качестве исходного вещества для синтеза эпихлоргидрина, глицерина, аллиловых сложных эфиров).

Бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$ является бесцветной жидкостью с раздражающим запахом, лакриматор. Получают хлорированием толуола при УФ-облучении и нагревании (см. гл. VI. А. 4.3). Используют в органическом синтезе для получения бензилового спирта, бензилцианида и бензиловых эфиров карбоновых кислот и целлюлозы.

Глава VIII

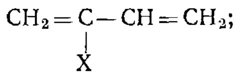
ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ТИПА C(sp^2)—X

1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

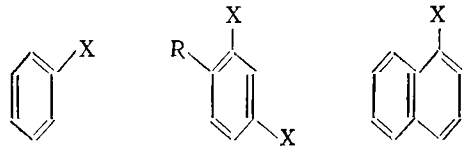
К галогенпроизводным со связью C(sp^2)—X (тригональный углерод — галоген) принадлежат:

1) галогеналкены с атомом галогена у углерода двойной связи (винилгалогениды):

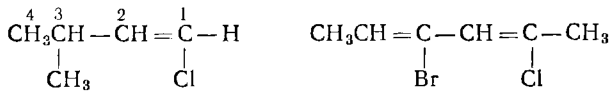


2) галогеналкадиены 

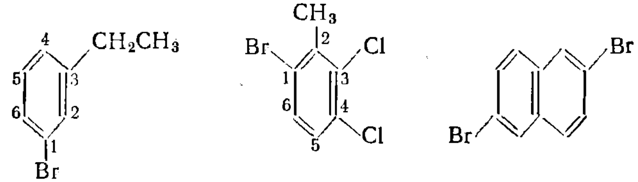
3) галогенарены



Принципы номенклатуры галогенпроизводных изложены были ранее. Например:

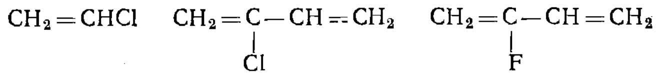


3-метил-1-хлорбутен-1 4-бром-2-хлоргексадиен-2,4



1-бром-3-этилбензол 1-бром-2-метил-3,4-дихлорбензол 2,6-дибромнафталин

Для некоторых простейших соединений сохраняются тривиальные или рациональные названия:



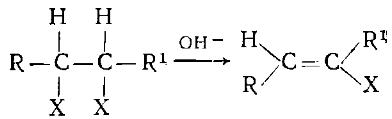
винилхлорид хлоропрен фторопрен

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

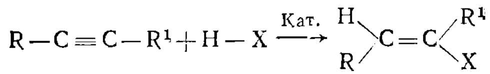
Для получения галогеналкенов и галогенаренов применяют заметно отличающиеся друг от друга методы.

1. Галогеналкены получают двумя основными реакциями:

а) отщеплением галогеноводородов от 1,2-дигалогеналканов. Это достигается действием щелочи или термически над катализатором (см. винилхлорид):



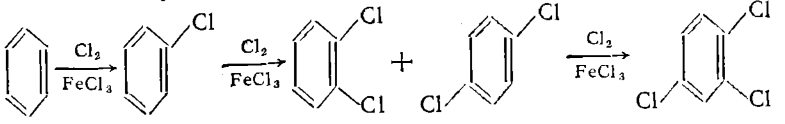
б) присоединением галогеноводородов к алкинам:



2. Галогенарены получают прямым галогенированием аренов или замещением других групп галогеном.

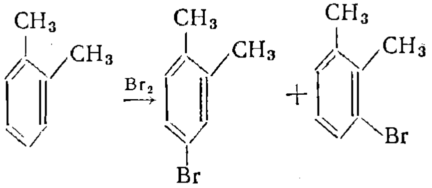
а) П р я м о е г а л о г е н и р о в а н и е является главным методом получения галогенаренов (за исключением фтораренов).

Хлорирование происходит очень легко при взаимодействии арена с хлором в присутствии небольших количеств катализатора (Fe, $FeCl_3$, другие кислоты Льюиса) (гл. VI. А. 4.1). При хлорировании бензола получают хлорбензол, дихлорбензол, трихлорбензол:



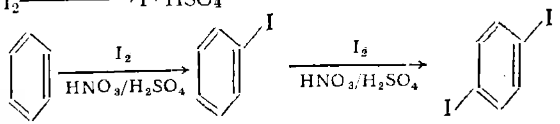
Легко хлорируются толуол, ксилолы, бифенил, нафталин.

Бромирование аренов происходит труднее, чем хлорирование, и катализируется Fe, $FeBr_3$, иодом:



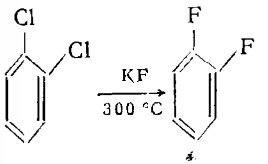
Иодирование аренов требует специальных условий. Иод с аренами непосредственно не реагирует, только образует слабые комплексы с переносом заряда, так как имеет меньшее сродство к электрону, чем бром и хлор. Иодирование аренов осуществляют в присутствии окислителей (HIO_3, $HNO_3+H_2SO_4$, H_2O_2 и др.). Окислители превращают иод в катион I^+, который является более сильным электрофильным реагентом:

$$I_2 \xrightarrow{HNO_3/H_2SO_4} I^+ + HSO_4^-$$



Для иодирования активированных аренов можно использовать хлорид иода ICl.

б) З а м е щ е н и е д р у г и х г р у п п г а л о г е н о м. Этот метод применяется главным образом для получения фтораренов. Известны реакции замещения хлора на фтор действием KF при высокой температуре под давлением:



Для получения галогенаренов используют арендиазониевые соли (гл. XXV. А. 3):

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]X^- \xrightarrow{CuX} Ar-X+N_2$$

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]BF_4^- \xrightarrow{t^\circ} Ar-F+N_2+BF_3$$

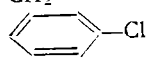
3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА СВЯЗЕЙ

Галогеналкены и галогенарены являются бесцветными газами или жидкостями со своеобразным запахом, в воде практически не растворяются (табл. 25).

Таблица 25. **Физические константы некоторых галогенуглеводородов**

Галогенуглеводород	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$CH_2=CH-Cl$	—153,8	—13,8	0,973 (—15 °С)	—
$CH_2=CH-Br$	—137,8	15,8	1,5286 (11 °С)	—
$Cl_2C=CH-Cl$	—86,4	87,2	1,4650	1,477
$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$		59,4	0,9585	1,458
C_6H_5Cl	—45,6	131,7	1,1063	1,5248
C_6H_5Br	—30,6	156	1,495	1,5572
C_6H_5I	—31,3	188,4	1,832	1,6214
о-$C_6H_4Cl_2$	—17,5	182	1,305	1,552
п-$C_6H_4Cl_2$	53	173	1,458	1,521 (80 °С)

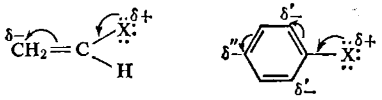
Дипольные моменты у ряда галогеналкенов и галогенаренов меньше, чем у подобных галогеналканов. Это свидетельствует о меньшей полярности связи $C(sp^2)—X$:

	$\mu\times10^{30}$, Кл·м	μ, D
CH_3-CH_2-Cl	6,68	2,0
$CH_2=CH-Cl$	4,81	1,44
	5,28	1,58

Причиной уменьшения полярности связи является изменение состояния гибридизации углеродного атома sp^3 на sp^2, что вызывает увеличение электроотрицательности углеродного атома и взаимодействие неподеленной пары электронов атома галогена с π-связями алкена или арена.

Неподеленная электронная пара вступает в сопряжение и это вызывает смещение π-электронной плотности от атома галогена в сторону углеродных атомов. Другими словами, атом галогена про-

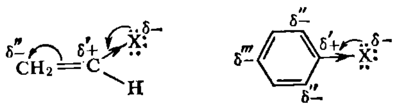
являет $+M$-эффект (см. с. 29, 80).



(здесь δ-заряды относятся к изменению плотности π-электронов).

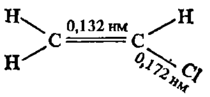
Вследствие сопряжения изменяется распределение плотности π-электронов (что изображено на схемах) и изменяется характер связи С—Х.

Одновременно действует сильный электроноакцепторный индуктивный эффект ($-I$) по σ-связям, поэтому суммарный эффект по σ- и π-связям качественно трудно предугадать и тем более изобразить при помощи δ-зарядов:



Расчеты подтверждают такое распределение зарядов.

Длина связей C(sp^2)—X укорочена по сравнению со связями C(sp^3)—X. Ниже приведены электронографические данные для винилхлорида.



Изучение энергий ионизации показало, что винилгалогениды обладают бо́льшим электронодонорным характером, чем этилен. Если для этилена энергия ионизации 10,5 эВ, то для винилфторида 10,4 эВ, а для винилхлорида 10 эВ.

Галогенбензолы по своим электронодонорным свойствам сравнимы с бензолом. Если для бензола ЭИ 9,24 эВ, то для фторбензола 9,2 эВ, а для хлорбензола 9,08 эВ.

Энергия ионизации характеризует ионизацию сопряженной системы винилгалогенидов и галогенбензолов и отчасти реакционную способность с электрофильными реагентами.

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для галогенпроизводных со связью C(sp^2) — галоген характерны два типа реакций: по связи углерод—галоген (замещение) и в углеводородном остатке (присоединение, полимеризация, отщепление, замещение).

1. Реакции замещения атома галогена. В отличие от уже рассмотренных галогенпроизводных со связью C(sp^3)—X, в которых атом галогена подвижен, галогенуглеводороды со связью C(sp^2)—X в реакции замещения вступают труднее, особенно при взаимодействии с нуклеофильными реагентами. Атом галогена в этих соединениях малоподвижен.

а) Замещение атома галогена водородом происходит труднее. В условиях каталитического гидрирования над Ni или Pd галогеналкены сначала насыщают двойную связь,

а после этого замещается галоген. Галогенарены реагируют трудно, за исключением иодаренов.

б) Взаимодействие с металлами. Галогеналкены с металлами реагируют по-разному. Активные щелочные металлы могут инициировать полимеризацию. Магний реагирует только в специальных условиях — в растворе тетрагидрофурана ТГФ:

$$CH_2{=}CH{-}Cl + Mg \xrightarrow{\text{ТГФ}} CH_2{=}CH{-}MgCl$$

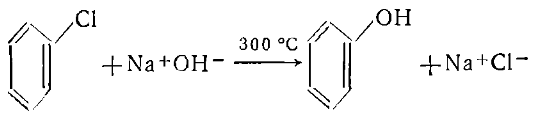
Галогенарены с металлами реагируют как обычно:

$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{R\ddot{O}R^1} C_6H_5MgBr$$

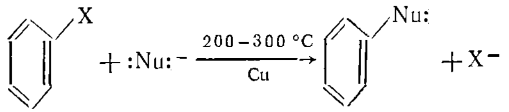
в) Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Реакции галогеналкенов и галогенаренов с нуклеофильными реагентами всегда проходят трудно, необходимы более жесткие условия реакции, но при этом протекают побочные реакции. Отчасти это объясняется изменением природы связи C(sp^2) — галоген (см. выше).

Реакции S_N галогеналкенов при взаимодействии с нуклеофильными реагентами в большинстве случаев не удается осуществить. При обычной температуре реакции со щелочью, алкоксидами, аммиаком в желаемом направлении практически не идут. При 100—200 °С доминируют побочные реакции — отщепление, присоединение, полимеризация. Исключением могут быть реакции полигалогеналкенов с сильными нуклеофилами, например тиолят-ионами (RS^-).

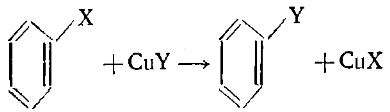
Галогенарены с нуклеофильными реагентами взаимодействуют только при температурах выше 200 °С. Сама система бензола при этих температурах стабильна:



Так из хлорбензола может быть получен фенол. Эти реакции катализируют медь и соли одновалентной меди:

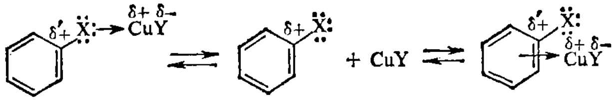


Во многих случаях для реакций можно использовать соли Cu(I) с нужным анионом:



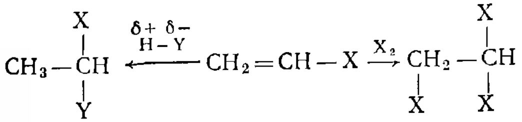
Легче других галогенаренов реагируют иодарены. Роль меди или солей меди до конца не выяснена. Предполагают, что активной

частицей является ион Cu^+, который выступает в качестве акцептора и образует комплекс с переносом заряда либо с атомом галогена, либо с π-электронной системой бензола:

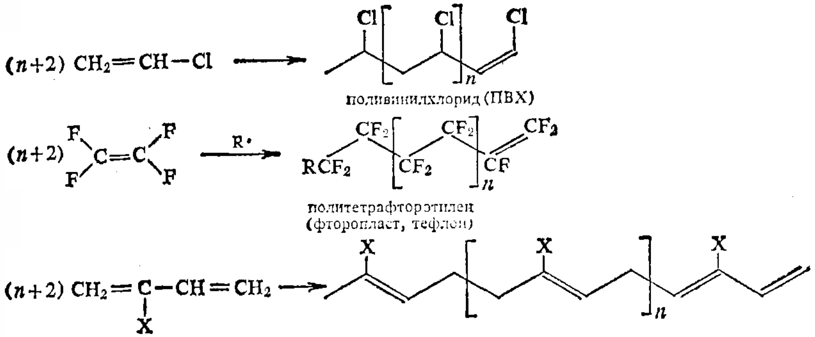


В обоих случаях уменьшается плотность электронов на атоме углерода в связи С—X (δ' > δ), что способствует реакции.

2. Реакции в углеводородном остатке. а) Реакции присоединения. Галогеналкены присоединяют галогены, галогеноводороды и другие электрофильные реагенты. Скорости реакций присоединения ниже, чем для соответствующих реакций алкенов. Но в реакциях присоединения галогеноводородов атом галогена действует как электронодонорная группа:



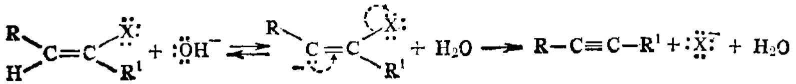
б) Полимеризация галогеналкенов и галогеналкадиенов происходит очень легко в присутствии инициаторов или катализаторов (ср. полимеризация алкенов и алкадиенов, гл. II. 4.6, гл. III. Б. 3):



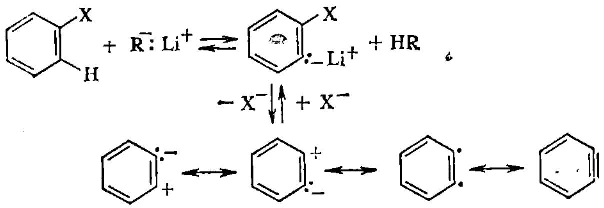
(при X=Cl — полихлоропрен, при X=F — полифторопрен).

Эти реакции имеют исключительное значение в промышленности для производства полимерных материалов и синтетического каучука.

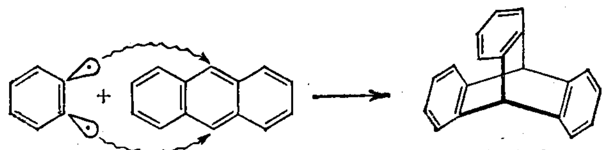
в) Реакции отщепления. Галогеналкены, содержащие водородный атом у углерода двойной связи, при взаимодействии с концентрированными растворами щелочей отщепляют галогеноводород и превращаются в алкины. Предполагается, что реакция начинается отрывом атома водорода в виде протона:



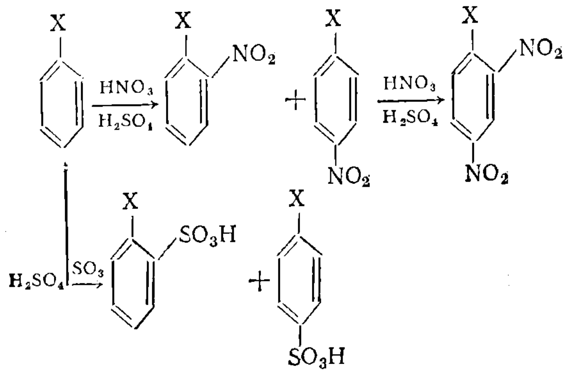
Подобная реакция осуществляется также в случае галогенаренов, только выделить продукт с тройной связью невозможно, он слишком активен. Сильное основание (обычно литийорганическое соединение) отрывает протон от галогенбензола и образует карбанион, который отщеплением галогенид-иона превращается в своеобразную нейтральную частицу — дегидробензол (Г. Виттиг):



Структуру дегидробензола трудно изобразить. Можно написать мезомерные структуры с локализованными у соседних углеродных атомов зарядами и бирадикал. Структура с обычной тройной связью менее вероятна, так как перекрывание двух *p*-орбиталей в бирадикале небольшое. Уловить дегидробензол в растворе можно при помощи диенового синтеза. Дегидробензол является активным диенофилом и присоединяется к 1,3-диенам и антрацену:



г) Реакции замещения характерны для галогенаренов. Известны обычные реакции электрофильного замещения: нитрование, сульфирование, галогенирование. Скорости реакции сравнимы со скоростями подобных реакций бензола. Атомы галогена в этих реакциях выявляют свои электронодонорные свойства на π-электронном уровне и ориентируют вступающие группы в *о*- и *п*-положения:



Винилхлорид $CH_2{=}CH{-}Cl$ представляет собой бесцветный газ со слабым запахом хлороформа, растворяется в органических растворителях, нерастворим в воде.

В промышленности винилхлорид получают в крупных масштабах. Основным процессом является присоединение хлороводорода к ацетилену в газовой фазе над катализатором (активированный уголь + $HgCl_2$):

$$HC{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[\text{Кат.}]{120-180\,^\circ C} CH_2{=}CH{-}Cl$$

Вторым способом получения является дегидрохлорирование дихлорэтана в газовой фазе при температуре 400—500 °С. В последнее время этот метод вытесняет дегидратация этиленхлоргидрина (2-хлорэтанола):

$$HOCH_2CH_2Cl \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} CH_2{=}CH{-}Cl + H_2O$$

В обоих методах в качестве исходного сырья используется этилен.

Винилхлорид легко полимеризуется. Поливинилхлорид широко применяется для получения полимерных материалов и синтетического волокна.

Трихлорэтилен $CCl_2{=}CHCl$ — бесцветная жидкость с запахом хлороформа. В воде не растворяется, но образует азеотропную смесь, кипящую при 73,6 °С и содержащую 5,4% воды. Получают его из ацетилена по схеме:

$$HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \longrightarrow HCCl_2{-}CHCl_2 \xrightarrow{400-500\,^\circ C} CCl_2{=}CHCl + HCl$$

Трихлорэтилен — прекрасный растворитель жиров, масел, смол, каучука. Его используют для обезжиривания тканей, кожи, поверхности металла, для экстракции жиров и масел из природных продуктов, для химической чистки одежды.

Тетрафторэтилен $CF_2{=}CF_2$ — бесцветный газ без запаха, т. кип. —76,3 °С, $d_4^{-77}=1{,}519$. Не растворяется в воде.

Тетрафторэтилен получают в крупных масштабах пиролизом дифторхлорметана (фреона-22):

$$2F_2CHCl \xrightarrow{600-700\,^\circ C} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

При полимеризации тетрафторэтилена в присутствии пероксидов получают *политетрафторэтилен* (фторопласт, тефлон) в виде белого порошка с молекулярной массой 50 000—2 000 000. Полимер используют для изготовления различных изделий, особенно для нужд химической промышленности. Он устойчив к действию кислот, щелочей, окислителей, даже элементарного фтора (имеет «кожу носорога и алмазное сердце»).

Хлоропрен $CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2$ — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, в воде не растворяется. В промышленности

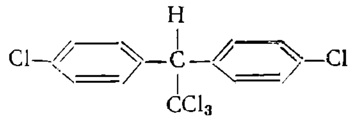
его получают в крупных масштабах из винилацетилена в HCl:

$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + HCl \xrightarrow[\text{CuCl; }NH_4Cl]{0-20\,^\circ C} CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2$$

Соединение легко полимеризуется, в результате чего получается хлоропреновый каучук — исходное сырье для кабельной и шинной промышленности.

Хлорбензол — бесцветная жидкость со своеобразным запахом. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 90,2 °С и содержащую 71,6 % хлорбензола. В промышленности его получают хлорированием бензола в присутствии железных опилок при 75—85 °С. Используют хлорбензол в качестве растворителя и как исходное сырье для промышленного органического синтеза (получение фенола, анилина, нитрохлорбензолов).

Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 108—109 °С, хорошо растворим в органических растворителях:



ДДТ

Его получают из хлорбензола и трихлоруксусного альдегида (хлораля) в присутствии серной кислоты. Дихлордифенилтрихлорметилметан представляет собой сильнодействующий универсальный контактный инсектицид. Долгие годы его с большим успехом использовали в сельском хозяйстве при борьбе с вредными насекомыми. Однако последнее время отказываются от широкого применения ДДТ, так как он накапливается в почве, растениях, организме животных, в молочных продуктах и вызывает опасность хронического отравления.

Глава IX

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ТИПА C(*sp*)—X. ГАЛОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

К соединениям типа C(*sp*)—X принадлежат галогенацетилены, дигалогенацетилены и галогеналкины:

$H{-}C{\equiv}C{-}Cl$	$I{-}C{\equiv}C{-}I$	$CH_3CH_2{-}C{\equiv}C{-}Br$
хлорацетилен	дииодацетилен	1-бромбутин-1

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Галогеналкины получают реакцией непосредственного галогенирования и реакциями отщепления.

Прямое галогенирование. Галогенировать можно ацетилен и монозамещенные ацетилены галогеном в щелочной среде. Предполага-

ется, что галогенируется ацетиленид-ион:

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow{Br_2;\ NaOH} R-C\equiv C-Br$$

Реакции отщепления. Исходными продуктами служат дигалогеналкены и тригалогеналкены или тетрагалогеналканы, которые при действии крепкой щелочи отщепляют галогеноводород:

$$HCX=CHX \xrightarrow{OH^-;\ t^\circ} HC\equiv C-X$$

$$CX_2=CHX \xrightarrow{OH^-;\ t^\circ} X-C\equiv C-X \xleftarrow{OH^-;\ t^\circ} CHX_2-CHX_2$$

$$R-CH=CX_2 \xrightarrow{OH^-} R-C\equiv C-X$$

2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галогеналкины с атомом галогена у тройной связи представляют собой бесцветные газы или жидкости. Например, дихлорацетилен кипит при 32 °С. Дипольные моменты значительно понижены по сравнению с галогеналкенами. Хлорацетилен $HC\equiv C-Cl$ имеет дипольный момент $1{,}47\cdot10^{-30}$ Кл·м (0,44 D). Это свидетельствует о дальнейшем понижении полярности связи C—Cl.

Первые представители ряда (хлорацетилен, дихлорацетилен, бромацетилен) весьма нестабильны и являются пирофорами, т. е. при соприкосновении с воздухом самовоспламеняются. Тройная связь сохраняет способность вступать в реакции присоединения:

$$H-C\equiv C-Cl + H-X \longrightarrow CH_2=C\begin{smallmatrix}X\\Cl\end{smallmatrix}$$

$$R-C\equiv C-Cl + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2Cl$$

Известны реакции нуклеофильного замещения атома галогена у тройной связи.

3. ГАЛОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

При координации неподеленной электронной пары атома галогена с карбокатионом могут образоваться соли галония (хлорония, бромония, иодония):

$$R-\ddot{X}: + R^+Y^- \longrightarrow [R-\ddot{X}-R]^+Y^-$$

(здесь Y^- — комплексный анион: BF_4^-, SbF_6^- и т. д.).

Соли хлорония и бромония очень нестабильны. Стабильность в значительной степени определяется природой того углеродного атома, с которым связан атом галогена. Относительно более стабильны соли галония, имеющие связь X—C(sp^2) (соли диарилгалония).

Образование катионов диалкилхлорония и диалкилбромония в растворах обнаружено методом ПМР только при очень низких температурах (—80. . .—120 °С) в смесях R—F, R—Cl (R—Br) и SbF_5 (Г. Ола):

$$RF + R-X + SbF_5 \longrightarrow [R-X-R]^+\ SbF_6^- \quad (X = Cl,\ Br)$$

При —50 °С и выше эти катионы начинают разлагаться. Они являются сильнейшими алкилирующими реагентами.

Более стабильны соли диарилхлорония и диарилбромония. Их получают с низким выходом арилированием галогенаренов борфторидами арендиазония:

$$Ar-\ddot{X}: + [Ar-N\equiv N]^+\ BF_4^- \longrightarrow [Ar-\ddot{X}-Ar]^+\ BF_4^- + N_2 \quad (X = Cl,\ Br)$$

Предполагается, что в этой реакции образуются арилкатионы Ar^+, которые арилируют галогенарен (А. Н. Несмеянов).

Соли диарилхлорония и диарилбромония — бесцветные кристаллические водорастворимые вещества, разлагающиеся при 80—100°С. Они являются арилирующими реагентами.

Соли иодония — наиболее стабильные из всех соединений галония.

Диалкилиодониевые соли получают при низких температурах:

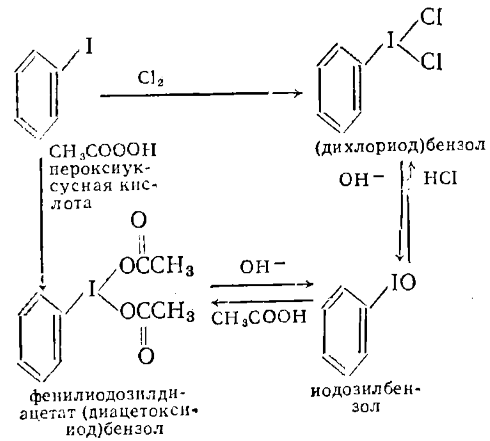
$$R-I + RF + SbF_5 \longrightarrow [R-I-R]^+\ SbF_6^-$$

Некоторые диалкилиодониевые соли могут быть получены в кристаллическом виде, например $(CH_3)_2I^+SbF_6^-$. Однако они быстро разлагаются при соприкосновении с влагой воздуха.

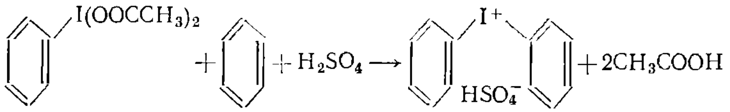
Наиболее изученными солями галония являются соли диарилиодония. Они стабильны до температуры 200 °С.

Соли диарилиодония получают специальными методами иодонирования аренов соединениями I(III). Для этой цели пригодны арилиодозилсоединения $ArIY_2$, триацилаты иода $I(OOCR)_3$ и иодозилсоли IO^+Y^-.

Арилиодозилсоединения получают при окислении иодаренов сильными окислителями (Cl_2, H_2O_2, пероксикислотами):



В присутствии сильных кислот арилиодозилсоединения арилиодонируют арены:



Эта реакция является электрофильным замещением, в которой электрофильным реагентом служат ArI^+OOCCH_3 или ArI^{2+}.

При действии на арены KIO_3 и H_2SO_4 образуются также иодониевые соли:

$$2ArH \xrightarrow[H_2SO_4]{KIO_3} [Ar-I-Ar]^+HSO_4^-$$

Соли диарилиодония представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. При взаимодействии с нуклеофильными реагентами они выступают в роли арилирующих реагентов:

$$Ar-\overset{+}{I}-\overset{\delta+}{Ar}+:Nu:^- \xrightarrow{t^\circ} ArI+ArNu:+X^-$$

Различие в стабильности хлорониевых, бромониевых и иодониевых соединений объясняется различным сродством к электрону (электроотрицательностью) атомов галогена. Фторуглеводороды вовсе не образуют ониевые соединения. Легче всего свою электронную пару координирует атом иода.

Соли диарилиодония используют в органическом синтезе для введения арильной группы (арилирование).

Элементорганические соединения

В органической химии выделяют особую группу соединений — *элементорганические соединения*. В этих соединениях углеродный атом образует химическую связь с различными другими элементами, не считая атомов водорода, галогенов, кислорода, азота и серы.

Обычно к элементорганическим соединениям относят:

а) металлорганические соединения (связь С—металл);

б) борорганические соединения (связь С—В);

в) кремнийорганические соединения (связь С—Si);

г) фосфорорганические и мышьякорганические соединения (связи С—Р и С—As);

д) селенорганические и теллурорганические соединения (связи С—Se и С—Те).

Необходимо отметить, что это деление органических соединений на элементорганические и другие нестрогое и является весьма искусственным.

Глава X

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Металлорганические соединения образуют очень большое семейство органических соединений. Здесь они рассмотрены в последовательности размещения металлов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева: сначала соединения металлов первой группы (Li, Na, Cu), затем металлов второй группы (Mg, Zn, Hg), третьей (Al), четвертой (Ge, Sn, Pb) и, наконец, органические соединения переходных металлов (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Pt).

А. СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

Названия металлорганических соединений образуют от названий углеводородного остатка и металла.

Наиболее изученными и важными соединениями этой группы являются литий-, натрий- и медьорганические соединения:

CH_3-Li	C_6H_5-Na	$C_6H_5CH_2-Cu$
метиллитий	фенилнатрий	бензилмедь

1. ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Литийорганические соединения образуются при взаимодействии металлического лития с галогенуглеводородами в растворителях, которые взаимодействуют с ионом металла (сольватируют металлорганическое соединение), например в тетрагидрофуране, диэтиловом эфире и других эфирах. Реакцию проводят в инертной атмосфере (N_2, Ar), чтобы избежать реакции окисления кислородом воздуха:

$$R-X+2Li \longrightarrow R-Li+Li^+X^- \quad (X=Cl,\ Br,\ I)$$

Механизм реакции см. гл. VII. 4.2.

2. Физические свойства и строение. В чистом виде литийорганические соединения представляют собой бесцветные жидкости или кристаллические соединения с высокой температурой кипения. Растворимы в органических растворителях (эфиры, углеводороды).

В чистом виде и в концентрированных растворах литийорганические соединения представляют собой олигомеры — димеры, тетрамеры, гексамеры $(^{\delta-}R-Li^{\delta+})_n$. Образование таких ассоциатов объясняется образованием многоцентровых молекулярных орбиталей, так как связь $^{\delta-}C-Li^{\delta+}$ является сильнополярной, а катион Li^+ имеет незаполненную орбиталь.

3. Химические свойства. Литийорганические соединения обычно в чистом виде не получают и не используют, так как они очень энергично реагируют с кислородом, CO_2, водой и может происходить самовоспламенение.

Их получают в растворах и в растворах же используют для дальнейших реакций. В растворах олигомеры литийорганических соеди-

нений находятся в равновесии с сольватированными мономерами:

$$(\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li})_n \overset{2nO(C_2H_5)_2}{\rightleftarrows} n\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}\begin{matrix}\swarrow \ddot{O}(C_2H_5)_2\\ \nwarrow \ddot{O}(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

В сильно сольватирующих растворителях происходит ионизация и образуется карбанион:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+2{:}Sol \rightleftarrows R{:}^- + Sol{:}\rightarrow Li^+ \leftarrow {:}Sol$$

Связь $\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{Li}$ очень полярна. При переходе от галогенуглеводородов к литийорганическим соединениям происходит о б р а щ е н и е п о л я р и з а ц и и углеродного атома от карбокатионного типа к карбанионному типу.

Все реакции литийорганических соединений определяются наличием сильной поляризации связи C—Li, граничащей с ионизацией и образованием карбаниона. Эти соединения являются сильнейшими C-основаниями и C-нуклеофилами. Для них характерны реакции с различными кислотами и другими электрофильными реагентами.

Литийорганические соединения активно реагируют с водой, спиртами, аммиаком, аминами и другими соединениями, имеющими подвижный водородный атом, т. е. достаточно полярную связь $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Y}$:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Y} \longrightarrow R-H+Li^+Y^-$$

В этих реакциях образуются углеводород и соответствующая литиевая соль. Например, при реакции с водой образуется LiOH, с аминами образуются амиды лития LiNHR, с ацетиленом — ацетиленид $LiC{\equiv}CH$.

Реакции с галогенидами различных элементов, в том числе металлов ($SiCl_4$, PCl_3, $GeCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3 и др.), приводят к различным элементорганическим соединениям:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+ЭX_n \longrightarrow R-ЭX_{n-1}+LiX \xrightarrow{R-Li} R_2ЭX_{n-2} \xrightarrow{R-Li} \text{ и т. д.}$$

Эти реакции осуществляются благодаря сильной полярности связи $X_{n-1}\overset{\delta+}{Э}-\overset{\delta-}{X}$.

Важное место занимают реакции присоединения к полярным двойным и тройным связям (альдегиды и кетоны, нитрилы):

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} \longrightarrow R^2-\underset{R}{\overset{R^1}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{Li}$$

алкоксиды лития

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+R^1-\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N} \longrightarrow \begin{matrix}R^1\\R\end{matrix}\!\!>C=\overset{\delta-}{N}-\overset{\delta+}{Li}$$

иминат лития

В некоторых случаях присоединение происходит также и к малополярным или неполярным двойным связям C=C. Это, как правило, характерно для сопряженных систем, имеющих повышенное сродство к электрону; например, в случае сопряженных диенов (бутадиен) такое присоединение вызывает полимеризацию по карбанионному механизму:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow R-CH_2-CH=CH-\overset{\delta-}{CH_2}-\overset{\delta+}{Li} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{CH_2=CH-CH=CH_2} \ldots \longrightarrow \text{Полимер}$$

При окислении литийорганических соединений кислородом воздуха в растворе конечными продуктами являются спирты (фенолы) в виде их литиевых солей. Промежуточными продуктами являются гидропероксиды и их соли:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+O_2 \longrightarrow R-O-O^-Li^+ \longrightarrow \ldots \longrightarrow R-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{Li}$$

алкоксиды (феноляты) лития

Литийорганические соединения широко применяются в органическом синтезе в качестве промежуточных продуктов. В промышленности применение нашел бутиллитий C_4H_9Li (в виде раствора в углеводородах) в качестве инициатора полимеризации бутадиена. Литийорганические соединения применяют для промышленного синтеза комплексных металлорганических катализаторов для стереорегулярной полимеризации алкенов, алкадиенов и алкинов.

2. НАТРИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Натрийорганические соединения могут быть получены взаимодействием галогенуглеводородов с натрием (см. синтез Вюрца, гл. VII. 4.2). В чистом виде натрийорганические соединения получают реакцией натрия с ртутьорганическими соединениями:

$$\underset{\text{диметилртуть}}{CH_3-Hg-CH_3}+2Na \longrightarrow 2\overset{\delta-}{CH_3}-\overset{\delta+}{Na}+Hg$$

Натрийорганические соединения образуются также в реакции некоторых углеводородов с повышенной CH-кислотностью (ацетилены, трифенилметан, циклопентадиен) с натрием:

$$R-H+Na \longrightarrow R{:}^-Na^+ + 1/2H_2$$

Натрийорганические соединения — кристаллические вещества, в ряду алканов бесцветные, в ряду сопряженных систем окрашенные. Окраска соединения обусловлена природой сопряженного карбаниона. Эти соединения очень полярны и обычно их считают ионными:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Na} \rightleftarrows R{:}^-Na^+$$

Натрийорганические соединения очень активны — реагируют с влагой воздуха и кислородом, может наблюдаться самовозгорание. Обычно их получают и используют только в растворах.

Некоторые из натрийорганических соединений применяют в качестве инициаторов полимеризации.

3. МЕДЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Медь с галогенуглеводородами при обычной температуре не взаимодействует. Медь является металлом малоактивным, кроме того, ее поверхность всегда покрыта плотным оксидным слоем. Возможность взаимодействия меди с галогенпроизводными при высоких температурах спорна, так как медьорганические соединения термически нестабильны. Для получения медьорганических соединений используют другие активные металлорганические соединения, например литийорганические:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+CuX \xrightarrow[-15-0\,^{\circ}C]{C_2H_5OC_2H_5} \overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Cu}+LiX$$

Известны только органические соединения одновалентной меди. Они представляют собой бесцветные или желтоватые малорастворимые порошки. Медьорганические соединения сильно ассоциированы.

2. Химические свойства. Медьорганические соединения термически нестабильны и распадаются по свободнорадикальному механизму:

$$C_2H_5-Cu \xrightarrow[-Cu]{0\,^{\circ}C} C_2H_5\cdot \longrightarrow CH_3CH_3+CH_2=CH_2$$

Относительно более стабильны соединения арилмеди, например C_6H_5Cu распадается при 50. . .60 °С.

Органические соединения меди чувствительны к действию кислорода воздуха, воды, спиртов, кислот. Легко реагируют с галогенуглеводородами и другими галогенсодержащими соединениями (например, ацилгалогенидами):

$$CH_3-Cu \xrightarrow{CH_3Br} CH_3-CH_3$$

$$CH_3-Cu \xrightarrow{C_6H_5I} C_6H_5-CH_3$$

$$CH_3-Cu+C_6H_5-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_5-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow CH_3\end{smallmatrix}+CuCl$$

Особое сродство медьорганические соединения имеют к иодпроизводным. Предполагается, что Cu (I) имеет большую тенденцию координироваться с атомом иода.

Атом меди в медьорганических соединениях имеет тенденцию координироваться с донорными частицами. Например, при взаимодействии с литийорганическими соединениями образуются медьорганические соединения нового типа — с двумя связями С—Cu:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+R-Cu \rightleftarrows [R-Cu-R]^-Li^+$$

Эти соединения называют *литийдиалкилкупратами*. Они хорошо растворимы и используются в синтезах вместо соединений R—Cu. При взаимодействии с галогенпроизводными происходит замещение атома галогена на алкильную или арильную группу. Легко происходит присоединение к полярной связи С=С (см. гл. XXVII. Б. 3):

$$[R-Cu-R]^-Li^+ + \overset{\delta+}{R^1}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow R-R^1+R-Cu+LiX$$

Реакции с карбонильной группой альдегидов и кетонов обычно идут медленно.

Особое место среди медьорганических соединений занимают ацетилениды меди (см. гл. IV. 4.3), реакционная способность которых меньше, чем R—Cu, где R — алкил или арил.

Б. СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Органические соединения металлов второй группы могут быть двух типов: с одним углеводородным остатком (связь С—М) и двумя (связи С—М—С):

$C_2H_5-Mg-Br$	$C_6H_5-Mg-C_6H_5$	$C_4H_9-Zn-C_4H_9$	CH_3HgI
этилмагнийбромид	дифенилмагний	дибутилцинк	метилртутьиодид

Наиболее изученными и важными являются магний-, цинк- и ртутьорганические соединения.

1. МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Магнийорганические соединения получают прямым взаимодействием магния в виде стружки с галогенуглеводородами, обычно в растворе сухого диэтилового эфира или тетрагидрофурана:

$$R-X+Mg \xrightarrow{C_2H_5OC_2H_5} R-MgX$$

Эту реакцию разработал французский химик В. Гриньяр (1901—1903) и она носит его имя — *реакция Гриньяра*. Магнийорганические соединения часто называют *реактивами Гриньяра*.

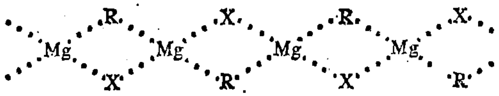
Реакция происходит на поверхности металла, который служит электронодонором, а связь углерод—галоген — электроноакцептором. Промежуточными частицами могут быть свободные радикалы:

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{\ddot{\underset{..}{X}}}: + \cdot Mg\cdot \longrightarrow [R\dot{-}\ddot{\underset{..}{X}}:]^-Mg\cdot^+ \longrightarrow R\cdot + :\ddot{\underset{..}{X}}:^- + Mg^+ \longrightarrow \overset{\delta-}{R}-\overset{\delta'+}{Mg}-\overset{\delta''-}{\ddot{\underset{..}{X}}}:$$

Впервые эта реакция была проведена в среде безводного (абсолютного) диэтилового эфира, в котором растворяются магнийорганические соединения. Позже было показано, что применять можно другие простые эфиры, в том числе циклические (тетрагидрофуран) и третичные амины, например N,N-диметиланилин.

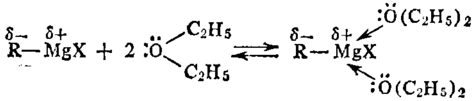
2. Физические и химические свойства. Применение. Магнийорганические соединения используются исключительно в виде раство-

ров. Они могут быть получены также в сухом виде — бесцветные аморфные неплавкие порошки, чувствительные к действию воздуха. В твердом виде они являются полиассоциатами:



Полиассоциатная цепь здесь изображена весьма приближенно, так как связь Mg···X отличается от связи Mg···R.

В растворах магнийорганические соединения сольватированы молекулами эфиров или других электронодонорных частиц:



В действительности в растворах магнийорганические соединения представляют собой более сложную смесь, состоящую из сольватированных RMgX, R_2Mg, их олигомеров $(RMgX)_n$ и $(R_2Mg)_n$ и продуктов их взаимодействия с MgX_2, например:

$$2R-MgX \rightleftarrows R-Mg-R + MgX_2 \rightleftarrows R_2Mg \cdot MgX_2$$

Независимо от строения соединения в растворе пользуются обычно простой структурой RMgX, где акцентированы сильнополярные связи и карбонионная природа углеродного атома:

$$\overset{\delta'-}{R}-\overset{\delta+}{Mg}-\overset{\delta'-}{X}$$

Реакции магнийорганических соединений в основном подобны реакциям литийорганических соединений, только активность RMgX меньше и они менее чувствительны к действию кислорода воздуха, что позволяет проводить реакции в обычных условиях, без инертного газа. Это значительно упрощает технику эксперимента и делает магнийорганические соединения одним из известнейших реагентов в органическом синтезе.

Легко идут реакции с соединениями, содержащими подвижный атом водорода:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{MgX}+\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Y} \longrightarrow R-H+Y-MgX$$

В этой реакции выделяется углеводород и образуются соли магния или другие производные магния.

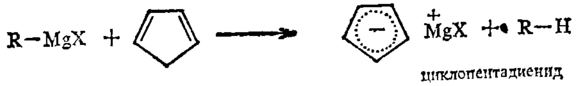
Если в реакции используют CH_3MgI, выделяется метан. По объему выделившегося метана можно количественно определить соединения с активным водородным атомом (воду, спирты, тиолы, амины, ацетилены и др.) — *метод Чугаева — Церевитинова*.

В случае ацетиленов и циклопентадиена эта реакция дает новые магнийорганические соединения, которые могут быть использова-

ны для дальнейших синтезов:

$$R-MgX + R^1-C\equiv C-H \longrightarrow R^1-C\equiv C-MgX + R-H$$

реагенты Иоцича



циклопентадиенид галогенмагния

Легко осуществляются реакции магнийорганических соединений с галогенидами различных элементов ($ЭX_n$), приводящие к новым элементорганическим соединениям (ср. реакции литийорганических соединений).

Реактивы Гриньяра присоединяются к полярным двойным и тройным связям. В органическом синтезе широко используют их реакции с диоксидом углерода, альдегидами, кетонами, нитрилами:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{MgX}+\overset{\delta'-}{O}=\overset{\delta''+}{C}=\overset{\delta'-}{O} \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OMgX\end{matrix}$$

магниевые соли карбоновых кислот

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{MgX}+\begin{matrix}R^1 \\ R^2\end{matrix}\!\!>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} \longrightarrow R-\underset{R^2}{\overset{R^1}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OMgX$$

алкоксиды магния

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{MgX}+R^1-\overset{\delta'+}{C}\equiv\overset{\delta'-}{N} \longrightarrow \begin{matrix}R^1 \\ R\end{matrix}\!\!>C=N-MgX$$

иминаты магния

Реактивы Гриньяра принадлежат к наиболее важным реагентам органического синтеза.

2. ЦИНКОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Впервые цинкорганические соединения были получены в 1849 г. Э. Франкландом при взаимодействии цинка с этилиодидом:

$$Zn + 2C_2H_5I \longrightarrow C_2H_5-Zn-C_2H_5 + ZnI_2$$

Диэтилцинк был первым металлорганическим соединением в истории органической химии.

Галогеналканы с цинком реагируют хорошо, но протекание реакции в сильной степени зависит от чистоты поверхности цинковой пыли или стружки. Винилгалогениды и галогенарены с цинком не реагируют.

Общим методом получения цинкорганических соединений является реакция литийорганических соединений с безводным $ZnCl_2$:

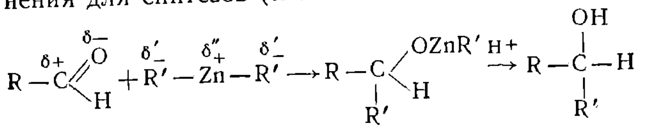
$$2\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li}+ZnCl_2 \longrightarrow R-Zn-R + 2Li^+Cl^-$$

Простейшие цинкорганические соединения представляют собой бесцветные жидкости с весьма низкими температурами кипения; например $C_2H_5ZnC_2H_5$ кипит при 116,8 °С. Это свидетельствует о том, что цинкорганические соединения в отличие от магнийорганических являются неассоциированными. Известны также соединения RZnX (X=I, Br).

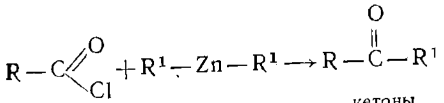
Цинкорганические соединения очень легко реагируют с кислородом и при соприкосновении с воздухом происходит самовозгорание (пирофорные соединения). Эксперименты с чистыми цинкорганическими соединениями являются опасными. Несмотря на это, цинкорганические соединения исторически занимают видное место в получении других элементорганических соединений, например:

$$3R_2Zn + 2AsCl_3 \longrightarrow 2R_3As + 3ZnCl_2$$
$$3R_2Zn + 2BCl_3 \longrightarrow 2R_3B + 3ZnCl_2$$

Казанская школа химиков (А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев, С. Н. Реформатский) широко использовала цинкорганические соединения для синтезов (см. гл. XXXIV. Б. 1):



вторичные спирты



ацилхлориды кетоны

Цинкорганические соединения менее активны, чем магнийорганические, связь $\overset{\delta-}{C}—\overset{\delta+}{Zn}$ менее полярна. Поэтому цинкорганические соединения трудно реагируют с CO_2, кетонами, сложными эфирами.

3. РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Впервые ртутьорганические соединения были получены в 1853 г. Э. Франкландом при взаимодействии иодалканов с ртутью на солнечном свету:

$$R-I + Hg \xrightarrow{h\nu} R-HgI$$
$$2R-HgI \longrightarrow R_2Hg + HgI_2$$

Сначала образуются алкилртутьиодиды, которые при воздействии некоторых реагентов превращаются в диалкилртуть. Образование алкилртутьиодида под действием света является типичной свободнорадикальной реакцией:

$$R-I \xrightarrow{h\nu} R\cdot + I\cdot$$
$$R\cdot + Hg \longrightarrow R-Hg\cdot$$
$$R-Hg\cdot + R-I \longrightarrow R-HgI + R\cdot$$
$$R-Hg\cdot + I\cdot \longrightarrow R-HgI$$

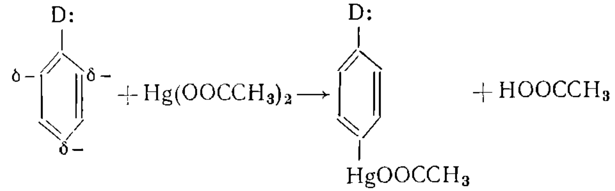
Более эффективным методом получения является взаимодействие галогенуглеводородов с амальгамой натрия:

$$R-X + Hg(Na) \longrightarrow R-Hg-R$$

Любое ртутьорганическое соединение можно получить, используя другие, более активные металлорганические соединения (Li, Mg, Zn, Al), например:

$$2RMgX + HgCl_2 \longrightarrow R-Hg-R + 2MgXCl$$

Известны также методы прямого введения атома ртути вместо атома водорода в электронодонорные арены или соединения с подвижным атомом водорода (*реакция меркурирования*), например:



Электрофильным реагентом здесь является катион $^+HgOOCCH_3$.

Известны реакции присоединения солей ртути к двойным и тройным связям (см. гл. II. 4.2.г):

$$H-C\equiv C-H + HgCl_2 \longrightarrow ClCH=CH-HgCl$$

β-хлорвинилртутьхлорид

Производные арилртути получают реакцией А. Н. Несмеянова из арендиазониевых солей (гл. XXV. А. 3).

2. Физические свойства. Производные ртути с одним углеводородным остатком — бесцветные кристаллические соединения. Соединения диалкилртути являются бесцветными легколетучими жидкостями. Все ртутьорганические соединения, особенно легколетучие, чрезвычайно ядовиты.

Группировка C—Hg—C является линейной: угол C—Hg—C равен 180°. Полярность связи C—Hg невелика.

3. Химические свойства и применение. Ртуть-органические соединения ввиду малой полярности связи C—Hg инертны по отношению к полярным реагентам, стабильны в водных средах.

Соединения RHgX в некоторой степени ионизированы и происходит обмен анионов: $RHgX + Y^- \rightleftarrows RHgY + X^-$.

Меньшей растворимостью обладают иодиды.

Своеобразными являются реакции симметризации и десимметризации под действием различных реагентов:

$$2R-HgI + 2KI \longrightarrow R-Hg-R + K_2HgI_4$$
$$R-Hg-R + HgX_2 \longrightarrow 2R-HgX$$

Реакции с электрофильными реагентами, например взаимодействие с кислотами, идут медленно. Малоактивные соединения с одной связью Hg—C реагируют с кислотами только при нагревании:

$$R-Hg-R + H^+Cl^- \longrightarrow R-HgCl + R-H \xrightarrow[t^\circ]{HCl} 2R-H + HgCl_2$$

В принципе можно осуществить реакции с такими реагентами, как галогены, ацилхлориды, галогениды элементов $ЭX_n$.

Металлы более активные, чем ртуть, вытесняют ее из соединений ртути и образуют другие металлорганические соединения (Na, K, Al и др.), например:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Hg}-\overset{\delta-}{R}+2K \longrightarrow 2R{:}^{-}K^{+}+Hg$$

Ртутьорганические соединения могут быть широко использованы в органическом синтезе, но этому мешает их сильная ядовитость.

Некоторые ртутьорганические соединения используют в качестве фунгицидов, а также для дезинфекции и протравливания семян.

В. СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ

Известны три главных типа органических соединений металлов третьей группы: RMX_2, R_2MX и R_3M, где M — Al, Ga, In, Tl, а X — галогены, H, HSO_4, OOCCR′, OR′ и др. Известны также соединения с четырьмя связями углерод—металл, например $[R_4Al]^-Li^+$. Наиболее важными являются алюминийорганические соединения. Например:

CH_3AlCl_2	метилалюминийдихлорид
$(C_2H_5)_2AlH$	диэтилалюминийгидрид
$(C_4H_9)_3Al$	трибутилалюминий
$[(C_2H_5)_4Al]^-Li^+$	тетраэтилалюминийлитий, тетраэтилалюминат лития

1. Методы получения алюминийорганических соединений. Впервые алюминийорганические соединения были получены в 1859 г. действием алюминия на галогеналканы:

$$3RX+2Al \longrightarrow RAlX_2+R_2AlX$$

Однако они не были выделены в чистом виде. Соединения типа триалкилалюминия были впервые получены в 1865 г. действием алюминия на ртутьорганические соединения:

$$3R_2Hg+2Al \longrightarrow 2R_3Al+3Hg$$

Эти соединения оказались чрезвычайно реакционноспособными, бурно реагировали с кислородом воздуха и водой.

Для получения алюминийорганических соединений могут быть использованы литий- и магнийорганические соединения:

$$3RLi+AlCl_3 \longrightarrow R_3Al+3Li^+Cl^-$$

Революцию в химии алюминийорганических соединений вызвало открытие К. Циглера (1955), который реакцией алкенов и алюминия в присутствии водорода при повышенных давлении и температуре (3—20 МПа, 60—100 °C) получил алюминийорганические соединения, например:

$$3CH_2{=}CH_2+Al+1{,}5H_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3Al$$

Реакции способствует добавление к реакционной смеси небольшого количества готового триэтилалюминия. Предполагают, что в

этой реакции промежуточными продуктами являются гидрид алюминия и алкилалюминийгидриды, которые присоединяют этилен:

$$2CH_2{=}CH_2+AlH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2AlH \xrightarrow{CH_2=CH_2} (C_2H_5)_3Al$$

Подобные реакции происходят и с другими алкенами:

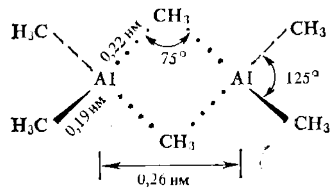
$$3R-CH{=}CH_2+Al+1{,}5H_2 \longrightarrow (RCH_2CH_2)_3Al$$

2. Физические свойства и строение. Алюминийорганические соединения — бесцветные жидкости и кристаллические вещества с относительно высокой температурой кипения. Эти соединения обычно перегоняют в вакууме (табл. 26). Алюминийорганические соединения ассоциированы и образуют главным образом димеры. Мономерами они являются только в разбавленных растворах.

Таблица 26. **Физические константы некоторых алюминийорганических соединений**

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}
$(CH_3)_3Al$	15	126	0,752
$(C_2H_5)_3Al$	—52	207 (разл.) 48—49 (133 Па)	0,837
$(C_2H_5)_2AlH$	—50	58—60 (67 Па)	0,808
(*изо*-$C_4H_9)_3Al$	4	32—34 (67 Па)	0,786

Своеобразна структура димера триметилалюминия. В одной плоскости находятся четыре углеродных атома четырех метильных групп и два атома алюминия, а две метильные группы лежат в перпендикулярной плоскости:



Образуется многоцентровая связь между двумя углеродами и двумя алюминиевыми атомами. Этому способствует незаполненная орбиталь атома алюминия.

3. Химические свойства и применение. Алюминийорганические соединения обладают большой химической активностью, так как они содержат полярную связь C—Al и, кроме того, незаполненную орбиталь атома алюминия.

Очень интенсивно протекает реакция алюминийорганических соединений с кислородом и влагой воздуха, что вызывает самовоспламенение и взрыв. Алюминийорганические соединения пирофорны, поэтому крайне опасны при неосторожном обращении. Несмотря

на это, их производят в промышленности в крупных масштабах и используют для синтезов.

Можно выделить несколько групп характерных реакций алюминийорганических соединений: реакции термического разложения, реакции с электронодонорными соединениями (металлорганические соединения, гидриды металлов, эфиры и амины, алкены и др.) и, наконец, реакции с электрофильными реагентами и кислородом.

Алюминийорганические соединения термически весьма нестабильны. Для них характерна реакция расщепления, протекающая с выделением алкена и образованием диалкилалюминийгидрида:

$$(C_2H_5)_3Al \xrightarrow{200\ ^\circ C} (C_2H_5)_2Al-H + CH_2=CH_2$$

Триизобутилалюминий распадается с выделением изобутилена уже при 100 °С. При температуре выше 300 °С все алюминийорганические соединения распадаются полностью с образованием чистого алюминия (кроме триметилалюминия).

Электронодонорные соединения присоединяются к атому алюминия, используя его незаполненную орбиталь, например:

$$(C_2H_5)_3Al + \overset{\delta-}{C_2H_5}-\overset{\delta+}{Li} \longrightarrow [(C_2H_5)_4Al]^-Li^+$$

$$(C_2H_5)_3Al + :\ddot{O}(C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3Al \leftarrow :\ddot{O}(C_2H_5)_2$$

Наиболее важной реакцией алюминийорганических соединений является взаимодействие с алкенами. Под давлением алкены присоединяются, как бы внедряясь между атомом углерода и атомом алюминия. Предполагают, что сначала образуется комплекс с переносом заряда:

$$R_2Al-R + CH_2=CH_2 \rightleftharpoons \underset{\underset{\text{КПЗ}}{CH_2=CH_2}}{R_2Al\overset{R}{\diagup}} \xrightarrow{10\ МПа} R_2AlCH_2CH_2R$$

Процесс может продолжаться:

$$R_2AlCH_2CH_2R + CH_2=CH_2 \longrightarrow R_2AlCH_2CH_2CH_2CH_2R \xrightarrow{CH_2=CH_2}$$
$$\longrightarrow R_2AlCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R$$

При удлинении цепи соединение становится термически нестабильным и отщепляется алкен:

$$R_2AlCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R \xrightarrow{t^\circ} R_2AlH + CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2R$$

Таким путем можно осуществить димеризацию и олигомеризацию алкенов. Например, димеризация пропена в присутствии трипропилалюминия:

$$2CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[140-200\ ^\circ C;\ 10\ МПа]{(C_3H_7)_3Al} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$$

Алкины в определенных условиях образуют полимеры с сопряженными двойными связями.

Реакции алюминийорганических соединений с электрофильными реагентами подобны реакциям литийорганических соединений.

Алюминийорганические соединения широко используются в промышленности. Они являются дешевым исходным сырьем для получения других металлорганических и элементорганических соединений, в том числе для получения комплексных катализаторов стереорегулярной полимеризации. Их используют для олигомеризации алкенов, в результате чего получаются алкены C_6—C_{16} — исходные вещества для синтеза высших спиртов и карбоновых кислот.

Диалкилалюминийгидриды являются сильными восстановителями. При термическом разложении алюминийорганических соединений получают алюминий высокой степени чистоты (99,999%).

Г. СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

1. Номенклатура. Известны четыре главных типа соединений: RMX_3, R_2MX_2, R_3MX и R_4M, где M — Ge, Sn, Pb; X — галоген, H, OR′ и др.

Кроме обычной номенклатуры для названия этих соединений предложена и другая, основывающаяся на названии гидридов: GeH_4 — герман, SnH_4 — станнан, PbH_4 — плюмбан. Например:

CH_3GeCl_3	$(C_6H_5)_2SnCl_2$	$(C_2H_5)_4Pb$
метилгерманийтрихлорид (метилтрихлоргерман)	дифенилоловодихлорид (дифенилдихлорстаннан)	тетраэтилсвинец (тетраэтилплюмбан)

2. Методы получения. Обычно органические соединения металлов IV группы получают из других металлорганических соединений и галогенидов германия, олова, свинца (GeX_4, SnX_4, PbX_2):

$$GeCl_4 + 4CH_3Li \longrightarrow (CH_3)_4Ge + 4LiCl$$

$$2PbCl_2 + 4C_2H_5MgCl \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + Pb + 4MgCl_2$$

В реакции с соединениями Pb(II) всегда образуются производные Pb(IV) и выделяется металлический свинец.

Для получения свинецорганических соединений разработан специальный метод — реакция галогеналканов со сплавом натрия и свинца:

$$4C_2H_5Cl + Pb(Na) \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb$$

3. Физические и химические свойства. Применение. Органические соединения металлов IV группы — бесцветные жидкости или кристаллические вещества (табл. 27). Они ядовиты, особенно производные тетраалкилсвинца.

Молекулы этих соединений имеют тетраэдрическую конфигурацию. Обычные реакции металлорганических соединений для них мало характерны, так как полярность связей M—C невелика.

Моногалогенпроизводные в присутствии воды и оснований образуют германолы (станнанолы, плюмбанолы), которые легко отщепляют воду и дают гермоксаны (станноксаны, плюмбоксаны):

$$2R_3M-X \xrightarrow{H_2O} 2R_3M-OH \longrightarrow R_3M-O-MR_3 + H_2O$$

Таблица 27. **Физические константы некоторых германийорганических, оловоорганических и свинецорганических соединений**

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$(CH_3)_3GeCl$		98	1,2435	1,435
$(CH_3)_3GeH$	—123	26	1,009	1,389
$(CH_3)_4Ge$		44	0,9725	1,39
$(CH_3)_4Sn$		78	1,2915	
$(CH_3)_4Pb$	—27,5	110	1,995	
$(C_2H_5)_4Pb$	—136	198—202 (разл.) 82 (1,73 кПа)	1,652	1,52

Дигалогенпроизводные при гидролизе образуют олигомерные продукты:

$$R_2MX_2 \xrightarrow{H_2O} R_2M(OH)_2 \longrightarrow (R_2MO)_n$$

Эти превращения аналогичны реакциям галогенсиланов (гл. XII. 4.1).

Тетраалкилпроизводные германия, олова и особенно свинца при нагревании свыше 250—300 °С разлагаются с выделением металла и образованием свободных радикалов:

$$(C_2H_5)_4M \xrightarrow[-M]{t^\circ} 4C_2H_5\cdot \longrightarrow 2C_2H_4 + 2C_2H_6$$

Реакцию термического разложения используют для получения тонких пленок чистого металла. Широкое применение нашел тетраэтилсвинец. Его добавляют к бензину для уменьшения детонации в двигателях внутреннего сгорания (антидетонатор).

Оловоорганические соединения применяют в качестве стабилизаторов и антиоксидантов для полимерных материалов, в качестве фунгицидов, антисептических веществ и антигельминтов в сельском хозяйстве.

Д. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Переходные металлы (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt и др.) образуют весьма неустойчивые органические соединения с σ-связью М—С. Обычно они легко распадаются с образованием свободных углеводородных радикалов.

В принципе органические соединения переходных металлов с σ-связью М—С образуются в обычных реакциях между галогенидами переходных металлов и активными металлорганическими соединениями при низких температурах. Однако затем следуют реакции гомолитического распада по связи М—С:

$$3C_6H_5Li + CrCl_3 \longrightarrow \underset{\text{трифенилхром}}{[(C_6H_5)_3Cr]} \longrightarrow \text{Продукты дальнейших превращений}$$

1. ТИТАНОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С σ-СВЯЗЬЮ Ti—C

Известны четыре типа соединений, в которых титан находится в степени окисления IV:

CH_3TiCl_3 метилтитантрихлорид
$(C_6H_5)_2TiCl_2$ дифенилтитандихлорид
$(C_2H_5)_3TiCl$ триэтилтитанхлорид
$(CH_3)_4Ti$ тетраметилтитан

Могут существовать также органические производные Ti(III) и Ti(II), например $RTiCl_2$. Все эти соединения являются нестабильными, особенно тетраалкил(арил)титаны. При увеличении числа атомов хлора стабильность увеличивается. Например, $(CH_3)_4Ti$ разлагается при 0 °С, а CH_3TiCl_3 — при 100 °С. Более стабильными являются соединения, в которых атом титана образует связи с одним или двумя π-лигандами (см. ниже), например диметил-бис-циклопентадиенилтитан.

Титанорганические соединения получают металлорганическим синтезом, т. е. при взаимодействии $TiCl_4$ [или $Ti(OR)_4$] с литий-, магний- или алюминийорганическими соединениями при —80. . . . . .0 °С:

$$TiCl_4 + RMgCl \longrightarrow RTiCl_3 + MgCl_2 \xrightarrow{RMgCl} R_2TiCl_2 \longrightarrow \text{и т. п.}$$

Титанорганические соединения при нагревании легко распадаются:

$$R_4Ti \longrightarrow R_3Ti + R\cdot \longrightarrow R_2Ti + 2R\cdot$$

Наиболее важными титанорганическими соединениями являются комплексные металлорганические катализаторы (катализаторы Циглера—Натта), которые применяются для стереорегулярной полимеризации алкенов (гл. II. 4.6), алкадиенов и алкинов.

Для получения катализаторов используют триэтилалюминий или триизобутилалюминий и $TiCl_4$ [или другие производные титана, например эфиры ортотитановой кислоты $Ti(OR)_4$] в инертном растворителе:

$$R_3Al + TiCl_4 \longrightarrow RTiCl_3 + R_2AlCl$$
$$RTiCl_3 \longrightarrow R\cdot + TiCl_3$$
$$R_3Al + TiCl_3 \longrightarrow RTiCl_2 + R_2AlCl$$

Катализатор в инертном растворителе (углеводороде) может быть нерастворимым (гетерогенный катализатор). Фактически эта гетерогенная система катализатора представляет собой смесь $RTiCl_3$, $RTiCl_2$, R_2AlCl и $RAlCl_2$. Алюминийорганические и титанорганические соединения ассоциированы и образуют димеры. Наиболее активными катализаторами являются соединения Ti(III).

Известны также растворимые, гомогенные системы катализаторов. Их получают из циклопентадиенильных производных титана и триэтилалюминия или других производных титана.

1. π-Комплексы ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. Переходные металлы могут образовывать стабильные соединения с рядом органических молекул, свободных радикалов и ионов. Их строение не может быть объяснено обычными представлениями теории валентности. Поэтому такие соединения называют *π-комплексами*. В них атом металла в различных степенях окисления является электроноакцептором, а органические молекулы, свободные радикалы и ионы представляют собой электронодоноры, их называют *лигандами*. Но в π-комплексах переходных металлов осуществляется не только донорно-акцепторное действие лиганд→металл. Имеет место также обратное взаимодействие между электронами атома металла и разрыхляющими орбиталями лиганда (дативная связь).

В π-комплексах переходных металлов нет обычных локализованных σ-связей углерод — металл, а образуются многоцентровые делокализованные связи с использованием заполненных и незаполненных орбиталей лиганда (L) и металла или иона металла (M). В общем виде π-комплекс можно написать как ML_n, где n определяется числом электронов в металле и в лиганде, которые используются для связывания. В общем случае лиганды могут быть разными, например $ML_xL'_yL''_z$.

Наиболее стабильные π-комплексы переходных металлов четвертого периода образуются в том случае, если общее число электронов атома металла и лигандов равно 36 (число электронов криптона). Если число электронов меньше 36 (число лигандов меньше), π-комплекс является координационно ненасыщенным и обладает большой реакционной способностью.

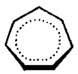
а) Главные типы лигандов рассмотрены в табл. 28.

б) Примеры π-комплексов.

π-Комплексы V(0) (в атоме металла 23 электрона)

$V_2(CO)_{12}$

додекакарбонил диванадия (имеется связь V—V)



7

V 23

$(CO)_3$ 6

трикарбонил циклогептатриенилванадия

π-Комплексы Cr(0) (в атоме металла 24 электрона)

$Cr(CO)_6$

гексакарбонил хрома, бесцветные кристаллы



6

Cr 24

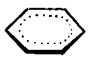
$(CO)_3$ 6

бензолтрикарбонилхром, желтые кристаллы (т. пл. 161 °C)



6

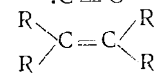
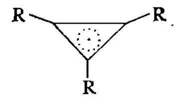
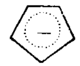
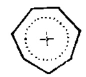
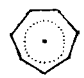
Cr 24



6

дибензолхром, темно-коричневые кристаллы (т. пл. 282 °C)

Таблица 28. **Основные типы лигандов**

Тип лиганда	Название	Формула
Двухэлектронный	Оксид углерода	$:\bar{C}\equiv\overset{+}{O}$
	Алкены	
	Алкины	$H—C\equiv C—H$
Трехэлектронный	Аллильный радикал	
	Циклопропенильный радикал	
Четырехэлектронный	Циклобутадиен	
Пятиэлектронный	Циклопентадиенильный радикал	
Шестиэлектронный	Циклопентадиенид-ион	
	Бензол	
	Тропилий-катион	
Семиэлектронный	Циклогептатриенильный радикал	

π-Комплексы Mn(0) (в атоме металла 25 электронов)

$Mn_2(CO)_{10}$

декакарбонил димангана (имеется связь Mn—Mn)



5

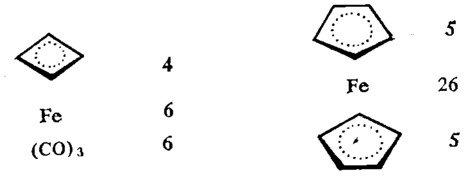
Mn 25

$(CO)_3$ 6

циклопентадиенилтрикарбонилмарганец (цимантрен)

π-Комплексы Fe(0) (в атоме металла 26 электронов)

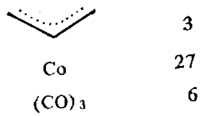
$Fe(CO)_5$



пентакарбонил железа, коричневая жидкость (т. кип. 103 °С) — циклобутадиентрикарбонилжелезо — дициклопентадиенилжелезо (ферроцен), желто-оранжевые кристаллы (т. пл. 173 °С)

π-Комплексы Co(0) (в атоме металла 27 электронов)

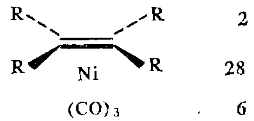
$HCo(CO)_4$



тетракарбонилгидрид кобальта — аллилтрикарбонилкобальт

π-Комплексы Ni(0) (в атоме металла 28 электронов)

$Ni(CO)_4$

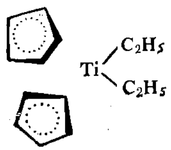


тетракарбонил никеля, бесцветная жидкость (т. кип. 43 °С) — алкентрикарбонилникель

Если вокруг атома металла находится недостаточное число лигандов, π-комплекс является координационно ненасыщенным и имеет тенденцию к присоединению новых лигандов. Так, например, соединения переходных металлов с σ-связью металл — углерод формально могут быть рассмотрены как координационно очень ненасыщенные π-комплексы. Соединение диалкилникель $R_2Ni[Ni(0)+2R\cdot]$ может присоединить три двухэлектронных лиганда:

$$R_2Ni + 3R^1-C{\equiv}C-R^2 \rightleftarrows R_2Ni[R^1-C{\equiv}C-R^2]_3$$

Этим присоединением может быть вызвана тримеризация или другая олигомеризация алкина.



В атоме титана только 22 электрона, поэтому π-комплексы титана наиболее часто являются координационно ненасыщенными. Например, в бисциклопентадиенилдиэтилтитане лиганды дают 12 электронов, а титан — 22.

Имеется возможность присоединить еще один

лиганд с двумя электронами (алкен, алкин). Это является началом олигомеризации или полимеризации.

Для многих стабильных π-комплексов с лигандами — циклическими сопряженными системами — характерны реакции замещения в лиганде. Например, ферроцен легко реагирует с электрофильными реагентами (проявляет «ароматические» свойства, см. гл. VI.Г).

2. π-Комплексы платины и палладия. Получение. Соли Pt(II) и Pd(II) легко реагируют с алкенами, алкадиенами и алкинами, образуя продукты присоединения (π-комплексы). Впервые образование таких продуктов в водных растворах наблюдал В. Цейзе в 1827 г.:

$$CH_2{=}CH_2 + K_2[PtCl_4] \xrightarrow{H_2O} K[C_2H_4PtCl_3]\cdot H_2O + KCl$$

соль Цейзе, желтые кристаллы

$PdCl_2$ с этиленом в безводных средах образует димерный π-комплекс:

$$2PdCl_2 + 2CH_2{=}CH_2 \longrightarrow (C_2H_4PdCl_2)_2$$

В водных растворах образуются гидратированные π-комплексы:

$$PdCl_2 + CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2O} C_2H_4PdCl_2\cdot H_2O$$

Строение. Как свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа, π-комплексы платины и палладия имеют строение плоского квадрата. В вершинах квадрата размещены лиганды (галогенид-ионы, алкен, молекулы воды или другие электронодоноры), а в центре находится ион металла. Связь C=C размещена перпендикулярно плоскости квадрата.

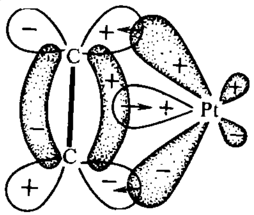


Рис. 82. Образование связи в π-комплексе алкен — металл (заполненные орбитали заштрихованы, незаполненные и разрыхляющие незаштрихованы)

При образовании π-комплекса изменяется природа двойной связи алкена, связь удлиняется от 0,134 до 0,14—0,145 нм и уменьшается плотность π-электронов. Эти изменения объясняются не только донорным эффектом алкен→M^{n+}, но и дополнительным взаимодействием между разрыхляющей орбиталью алкена и электронами металла (рис. 82). Такое дополнительное взаимодействие называется *дативным эффектом металла* или *дативной связью*.

Химические свойства. В π-комплексах металлов может произойти обмен лигандов, один алкен может вытеснять другой по принципу: слабый электронодонор вытесняется сильным.

Изменяется реакционная способность связанного алкена: он более легко подвергается атаке нуклеофильных реагентов. Облегчаются реакции присоединения. Практическое значение имеет присоединение воды к этилену в присутствии солей палладия, когда одновременно происходит и окисление с образованием уксусного альдегида (гл. II.4.4).

Глава XI

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В настоящее время известно большое число борорганических соединений. Их формально можно рассматривать как производные бороводородов BH_3 (борана), B_2H_6 (диборана), B_5H_9 (пентаборана), $B_{10}H_{14}$ (декаборана).

Из борана образованы четыре типа соединений: RBX_2, R_2BX, R_3B и $R_4B^-M^+$, где X — галоген, OH, OR^1, NR_2 и др.:

CH_3BCl_2	метилбордихлорид
$(C_6H_5)_2BBr$	дифенилборбромид
$(C_2H_5)_3B$	триэтилбор
$C_2H_5B(OH)_2$	этилборная кислота
$(C_6H_5)_2BOH$	дифенилборная кислота
$(C_6H_5)_4B^-Na^+$	тетрафенилборат натрия

Из диборана образуются соединения RB_2H_5, $R_2B_2H_4$, $R_3B_2H_3$, $R_4B_2H_2$, например $(CH_3)_2B_2H_4$ — диметилдиборан.

Из боранов с большим числом атомов бора в молекуле образуют *карбораны* $B_nC_2H_{n+2}$, например $C_2H_2B_{10}H_{10}$ — декакарборан (карборан-10).

А. ПРОИЗВОДНЫЕ БОРАНА И ДИБОРАНА

1. Методы получения. Для получения производных борана и диборана в основном используют два метода: металлорганический синтез и реакцию гидроборирования.

а) Металлорганический синтез. При взаимодействии галогенидов бора BX_3 (X=Cl, Br, F) с металлорганическими соединениями (M=Li, Mg, Al) образуются борорганические соединения. Можно использовать также сложные эфиры борной кислоты $B(OR)_3$:

$$BX_3 + 3RMgX \longrightarrow R_3B + 3MgX_2$$

$$B(OR)_3 \xrightarrow{R^1MgX} R^1B(OR)_2 \xrightarrow{R^1MgX} R^1_2BOR \xrightarrow{R^1MgX} R^1_3B$$

При использовании BF_3 и большого избытка металлорганического соединения можно получить четырехзамещенные производные бора:

$$BF_3 + 4C_6H_5MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_4B^{-+}MgBr + 3MgBrF$$

Диборан при взаимодействии с металлорганическими соединениями образует производные диборана:

$$B_2H_6 + RMgX \longrightarrow RB_2H_5 + HMgX \xrightarrow{RMgX} R_2B_2H_4$$

Это объясняется своеобразной полярностью связи $\overset{\delta+}{B}—\overset{\delta-}{H}$.

б) Гидроборирование. При взаимодействии диборана или замещенных диборанов с алкенами образуются триалкил-

производные бора:

$$6RCH{=}CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow 2(RCH_2—CH_2)_3B$$

$$2RCH{=}CH_2 + (C_2H_5)_2B_2H_4 \longrightarrow 2(RCH_2—CH_2)_2BC_2H_5$$

В принципе реакция представляет собой электрофильное присоединение BH_3 или $C_2H_5BH_2$ к двойной связи; электрофильным центром реакции является атом бора со своей незаполненной орбиталью: $B_2H_6 \rightleftarrows 2BH_3$.

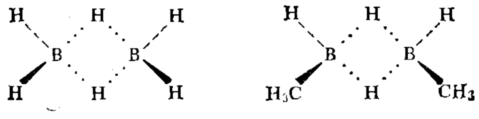
В лабораторных условиях B_2H_6 получают непосредственно в реакционной среде из $NaBH_4$ и $AlCl_3$ или BF_3.

Гидроборирование алкинов дает триалкенилпроизводные бора:

$$6RC{\equiv}CH + B_2H_6 \longrightarrow 2(RCH{=}CH)_3B$$

2. Физические свойства и строение. Борорганические соединения со связями C—B или B—H являются бесцветными веществами; триметилбор $(CH_3)_3B$ кипит при —21,8 °C; триэтилбор — при 95 °C, а трифенилбор представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 142 °C. Они окисляются на воздухе, некоторые легколетучие борорганические соединения имеют способность к самовоспламенению.

Молекула производных триалкил(арил)бора плоская, соединения электронодефицитны с незаполненной орбиталью на атоме бора, что способствует ассоциации. Например, диборан и его производные представляют собой димеры с двумя водородными мостиками:



диборан диметилдиборан

Связь B···H···B принципиально отличается от обычной водородной связи $—\ddot{O}—H\cdots:\ddot{O}—H$ (гл. XIV. А.3). Они имеют противоположную полярность ($\overset{\delta+}{B}—\overset{\delta-}{H}$ и $\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H}$) и, кроме того, атом бора имеет незаполненную орбиталь. Это позволяет образовать четырехцентровую систему BH_2B с многоцентровыми молекулярными орбиталями.

3. Химические свойства. Применение. а) Окисление. Борорганические соединения очень легко окисляются, некоторые из них являются пирофорами. В мягких условиях окисление приводит к эфирам пероксиборной кислоты, гидролиз которых дает спирты и борную кислоту:

$$R_3B + O_2 \longrightarrow R_2B—OOR \xrightarrow{O_2} RB(OOR)_2 \xrightarrow{O_2} B(OOR)_3 \xrightarrow{H_2O}$$
$$\longrightarrow B(OH)_3 + 3H_2O_2 + 3ROH$$

Эта реакция является хорошим способом получения спиртов из алкенов, при этом главным образом первичных спиртов, которые не могут быть получены присоединением воды к замещенным алкенам.

Например:

$RCH=CH_2 \xrightarrow{B_2H_6} (RCH_2-CH_2)_3B \xrightarrow[H_2O]{O_2} 3RCH_2CH_2OH$

б) Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Борорганические соединения являются электрофильными реагентами, так как на атоме бора имеется незаполненная орбиталь. Они легко образуют продукты присоединения со спиртами, эфирами, аминами, металлорганическими соединениями:

$R_3B + :\ddot{O}(C_2H_5)_2 \rightleftarrows R_3B \leftarrow :\ddot{O}(C_2H_5)_2$

$R_3B + :NR'_3 \rightleftarrows R_3\overset{-}{B}-\overset{+}{N}R'_3$

$R_3B + \overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Li} \rightarrow [R_4B]^-Li^+$

Активно с нуклеофильными реагентами взаимодействуют борорганические соединения со связью бор — галоген:

$R_2B-Cl + H_2O \longrightarrow R_2B-OH + HCl$

в) Применение. Борорганические соединения используют в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе. Производные диборана могут быть использованы как горючее в реактивных двигателях. Тетрафенилборат натрия $(C_6H_5)_4BNa$ используют в качестве аналитического реагента для определения калия.

Б. КАРБОРАНЫ

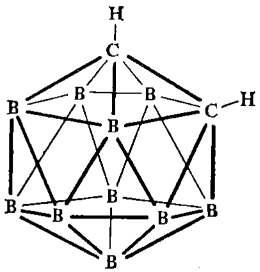
Наиболее важными борорганическими соединениями являются *карбораны* — производные декаборана (карбораны-10).

При взаимодействии $B_{10}H_{14}$ с ацетиленом при 90—100 °С образуется новое соединение 1,2-карборан-10, названный *бареном*:

$B_{10}H_{14} + H-C\equiv C-H \longrightarrow C_2H_2B_{10}H_{10} + 2H_2$

Соединение необычайно устойчиво, плавится при 287 °С без разложения. Только при 500—600 °С происходит изомеризация в другие карбораны — 1,7-карборан-10 и 1,12-карборан-10.

Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о своеобразном строении карборанов: 10 атомов бора и 2 атома углерода размещаются на вершинах правильного двенадцатиугольника (икосаэдра).



Связь между атомами бора осуществляется 10 водородными атомами при помощи водородных мостиков, как в диборане. Образование молекулы карборана и его стабильность не могут быть объяснены обычными валентными представлениями. Здесь неприменимы классические структурные формулы, и необходимо пользоваться представлением о многоцентровых молекулярных орбиталях и делокализации электронов. В приведенной формуле молекулы карборана водородные атомы не изображены, кроме связей С—Н. Черточки между атомами (за исключением С—С и С—Н) не обозначают σ-связь, а просто позволяют нагляднее изобразить пространственное строение. В сокращенном виде молекулу барена изображают так:



Карбораны — необычайно устойчивые соединения, они не изменяются при действии окислителей и кислот.

Глава XII

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Ниже приведены примеры основных типов кремнийорганических соединений:

$RSiX_3$, R_2SiX_2, R_3SiX, R_4Si

(где X = галоген, H,OR′, OOCR′, NR_2^1 и др.).

CH_3SiCl_3	метилтрихлорсилан
$(C_2H_5)_2SiCl_2$	диэтилдихлорсилан
$(C_2H_5)_2SiH_2$	диэтилсилан
$(CH_3)_3SiBr$	триметилбромсилан
$(C_2H_5)_3SiH$	триэтилсилан
$(C_6H_5)_3SiOH$	трифенилсиланол
$(CH_3)_4Si$	тетраметилсилан

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для получения кремнийорганических соединений используют металлорганический синтез, непосредственное взаимодействие кремния с галогенпроизводными углеводородов и некоторые специальные реакции (гидросилирование).

1. Металлорганический синтез. Взаимодействие галогенпроизводных кремния или сложных эфиров ортокремниевой кислоты с металлорганическими соединениями ведет к образованию кремнийорганических соединений:

$SiCl_4 + RMgCl \longrightarrow RSiCl_3 + MgCl_2$

$RSiCl_3 + RMgCl \longrightarrow R_2SiCl_2 + MgCl_2$

$HSiCl_3 + 3RLi \longrightarrow R_3SiH + 3LiCl$

$Si(OC_2H_5)_4 + 4RMgBr \longrightarrow R_4Si + 4C_2H_5OMgBr$

2. Взаимодействие кремния с галогенпроизводными углеводородов. Для получения простейших алкилхлорсиланов, арилхлорсиланов разработаны промышленные методы, основанные на взаимодействии кремния с галогенпроизводными в присутствии некоторых

катализаторов при повышенной температуре. Обычно используют размельченный сплав кремния и меди:

$$CH_3Cl \xrightarrow[t^\circ]{Si/Cu} CH_3SiCl_3 + (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiCl$$

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[t^\circ]{Si/Cu} C_6H_5SiCl_3 + (C_6H_5)_2SiCl_2 + (C_6H_5)_3SiCl$$

В этих реакциях всегда образуется смесь продуктов, которая разделяется фракционной перегонкой.

3. Гидросилилирование. Галогенсиланы и алкилсиланы присоединяются к алкенам или алкинам, например:

$$HSiCl_3 + RCH{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2{-}CH_2{-}SiCl_3$$
$$R_3SiH + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R_3Si{-}CH_2{-}CH_3$$

Присоединение происходит в присутствии катализаторов (инициаторы свободных радикалов, соли платины).

Присоединение к многократным связям происходит согласно их полярности и полярности связи $R_3\overset{\delta+}{Si}{-}\overset{\delta-}{H}$.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Кремнийорганические соединения являются бесцветными жидкостями, реже — кристаллическими веществами (табл. 29).

Таблица 29. **Физические константы некоторых кремнийорганических соединений**

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
CH_3SiCl_3	−77,8	65,7	
$(CH_3)_2SiCl_2$	−76	70,0	1,06
$(CH_3)_3SiCl$	−57,7	57,3	0,854
$(CH_3)_4Si$		26,0	0,646
$(C_2H_5)_3SiH$		107,0	0,751 (0 °С)
$C_6H_5SiCl_3$		201,5	1,325
$(C_6H_5)_2SiCl_2$		305,0	
$(C_6H_5)_3SiCl$	88	378,0	

Они обычно не имеют запаха, кроме соединений со связью Si—Cl. Последние на воздухе «дымят» и имеют острый запах, так как выделяют галогеноводород. Обычные кремнийорганические соединения в воде не растворяются, они водой даже не смачиваются, т. е. являются г и д р о ф о б н ы м и. Пространственное строение кремнийорганических соединений является тетраэдрическим (sp^3-гибридизация), молекулы могут быть хиральными:



Полярность связей кремнийорганических соединений отличается от полярности связей аналогичных производных углерода, так как атом кремния имеет меньшую электроотрицательность, чем атом углерода:

$$R_3\overset{\delta-}{C}{-}\overset{\delta+}{H} \qquad R_3\overset{\delta+}{Si}{-}\overset{\delta-}{H}$$
$$R_3C{-}CR_3 \qquad R_3\overset{\delta+}{Si}{-}\overset{\delta-}{CR_3}$$
$$R_3\overset{\delta+}{C}{-}\overset{\delta-}{Cl} \qquad R_3\overset{\delta'+}{Si}{-}\overset{\delta'-}{Cl} \qquad \delta' > \delta$$

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

Наиболее активными из кремнийорганических соединений в химических реакциях являются галогенпроизводные со связью Si—галоген. Менее активны соединения со связями Si—O, Si—N и Si—H. Весьма инертны соединения со связями Si—C.

1. Реакции связей Si—Cl. Связь Si—Cl (связь Si — галоген) сильнополярна, поэтому легко протекают реакции даже со слабыми нуклеофилами, например водой:

$$R_3\overset{\delta+}{Si}{-}\overset{\delta-}{Cl} + \ddot{O}H_2 \longrightarrow R_3Si{-}\ddot{O}H + HCl$$

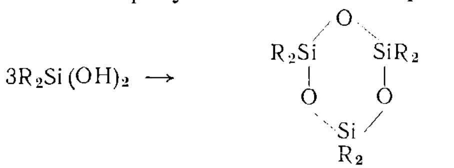
Легко идут реакции со спиртами, алкоксидами, аммиаком и аминами, металлорганическими соединениями. Происходит реакция нуклеофильного замещения у атома кремния (сравните с реакциями S_N у углеродного атома):

$$R_3\overset{\delta+}{Si}{-}\overset{\delta-}{Cl} + \overset{\delta-}{R^1}{-}\overset{\delta+}{Li} \longrightarrow R_3Si{-}R^1 + LiCl$$

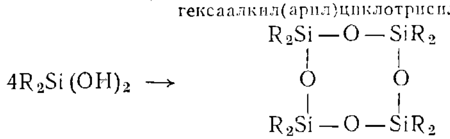
Реакции соединений, имеющих два атома галогена у кремния, с водой, аммиаком, первичными аминами могут проходить необычно. Образуются олигомеры и полимеры, например:

$$R_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{силандиолы}}{R_2Si(OH)_2} + 2HCl \xrightarrow[\text{полимеризация}]{\text{олигомеризация}}$$

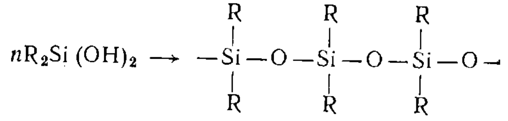
Силандиолы являются реакционноспособными соединениями и в зависимости от природы остатка R (алкил или арил) быстрее или медленнее образуют циклоолигомеры и линейные полимеры:



гексаалкил(арил)циклотрисилоксаны



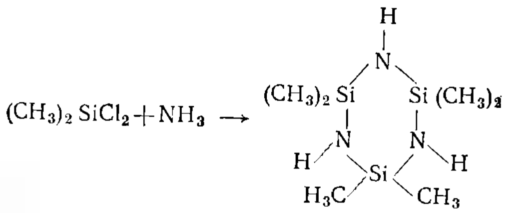
октаалкил(арил)циклотетрасилоксаны



полисилоксаны $(R_2SiO)_n$

При нагревании циклоолигомеры превращаются в *полисилоксаны*. Полисилоксаны представляют собой бесцветные вязкие жидкости или эластичные массы. Они термически и химически очень стабильны, поэтому полисилоксаны нашли широкое применение в народном хозяйстве. В зависимости от природы R и молекулярной массы полисилоксаны (силиконы) используются в качестве смазочных масел, каучуков (силиконовые эластомеры), тормозных жидкостей и др. Выдающейся является стабильность полисилоксанов. Важное значение имеет гидрофобность полисилоксанов.

При взаимодействии дихлорсиланов с аммиаком или аминами образуются циклоолигомеры — *силазаны*, например:



гексаметилциклотрисилазан

Соединения с тремя атомами галогена у кремния при взаимодействии с водой образуют силантриолы, которые при отщеплении воды превращаются в полимеры:

$$RSiCl_3 + 3H_2O \longrightarrow RSi(OH)_3 + 3HCl$$

$$nRSi(OH)_3 \longrightarrow (RSiO_{1,5})_n + 1{,}5nH_2O$$

Силантриолы и их олигомеры растворяются в щелочи с образованием солей (аналогия с кремниевой кислотой):

$$R-Si(OH)_3 + Na^+OH^- \longrightarrow R-SiO_2^-Na^+ + 2H_2O$$

Такие растворы ($R=CH_3$, C_6H_5) используются для гидрофобизации различных изделий.

Алкил(арил)галогенсиланы под действием сильных восстановителей превращаются в алкил(арил)силаны, атом галогена замещается водородом:

$$R_3SiCl \xrightarrow{NaBH_4} R_3Si-H$$

$$R_2SiCl_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R_2SiH_2$$

2. Реакции связей Si—H. Благодаря своеобразной полярности связи $\overset{\delta+}{Si}-\overset{\delta-}{H}$ для силанов характерны особые реакции. Гидросилилирование (присоединение к кратным связям) было уже рассмотрено выше.

В особых условиях соединения R_3SiH и R_2SiH_2 могут служить донорами гидрид-иона, т. е. действовать гидрирующе. Так, в присутствии сильных кислот силаны гидрируют разветвленные алкены, карбонильные соединения и др., например:

$$(CH_3)_2C=CH_2 + H^+X^- + R_3SiH \longrightarrow (CH_3)_2CH-CH_3 + R_3SiX$$

Под действием кислоты образуется карбокатион, который отрывает гидрид-ион от силана. Поэтому метод называется *ионным гидрированием*.

Для соединений R_3SiH известны и другие реакции, которые не свойственны соединениям R_3CH. Например, при взаимодействии с алкоксидами в присутствии катализатора (Pt) выделяется водород и образуется алкоксисилан:

$$R_3Si-H + C_2H_5OH \xrightarrow[Pt]{C_2H_5ONa} R_3Si-OC_2H_5 + H_2$$

Глава XIII

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Семейство фосфорорганических соединений очень большое. Соединения могут быть произведены как от фосфина PH_3 и иона фосфония PH_4^+, так и от фосфорной кислоты, фосфористой кислоты, тиофосфорных кислот и других производных фосфора.

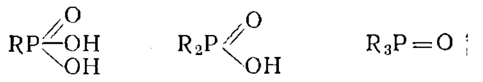
От PH_3 и PH_4^+ образуют RPX_2, R_2PX, R_3P и $R_4P^+Y^-$ (где X=H, галоген). Например:

CH_3PCl_2	$(C_6H_5)_3P$	$[(C_6H_5)_3\overset{+}{P}CH_3]\,Br^-$
метилдихлорфосфин	трифенилфосфин	бромид трифенилметилфосфония

От фосфористой кислоты образуют:

$RP(OH)_2$	R_2POH
фосфонистая кислота	фосфинистая кислота

От фосфорной кислоты образуют:



фосфоновая кислота; фосфиновая кислота; фосфиноксид

Аналогичные соединения могут быть произведены от тиофосфористых кислот и тиофосфорных кислот.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Получение фосфинов, фосфониевых солей и фосфиноксидов. Исходными веществами для получения фосфинов являются PCl_3 и металлорганические соединения:

$$PCl_3 + RMgCl \longrightarrow RPCl_2 + MgCl_2 \xrightarrow{RMgCl} R_2PCl \xrightarrow{RMgCl} R_3P$$

Фосфониевые соли легко образуются при алкилировании фосфинов галогенуглеводородами:

$$R_3P{:} + \overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{Br} \longrightarrow [R_3\overset{+}{P}-R]\,Br^-$$

Фосфиноксиды получают окислением фосфинов или из оксохлорида фосфора $POCl_3$:

$$R_3P \xrightarrow{[O]} R_3P=O$$

$$POCl_3 \xrightarrow{RMgCl} R_3P=O$$

Разработан метод прямого алкилирования красного фосфора иодалканами RI, которые в реакционной смеси образуются из спиртов ROH, иода и фосфора:

$$3ROH + I_2 + 2P \longrightarrow R_3PI_2 + P(OH)_3 \xrightarrow{H_2O} R_3P=O + 2HI + P(OH)_3$$

В результате реакции образуют фосфиноксиды.

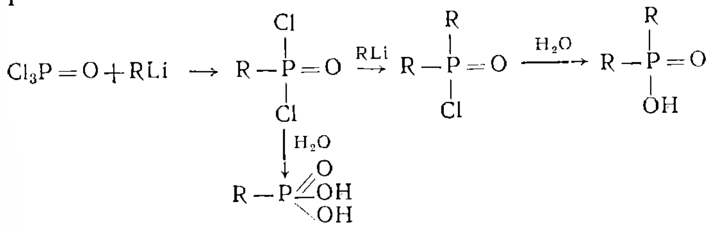
2. Получение фосфонистых и фосфинистых кислот. Исходными веществами служат алкил(арил)хлорфосфины:

$$RPCl_2 + 2H_2O \longrightarrow RP\left<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2HCl$$

$$R_2PCl + H_2O \longrightarrow R_2P-OH + HCl$$

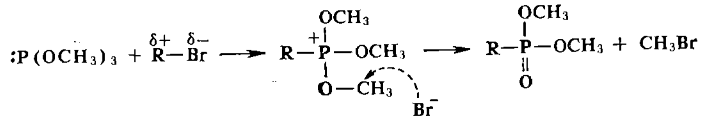
При взаимодействии алкил(арил)хлорфосфинов со спиртами в присутствии оснований образуются соответствующие сложные эфиры.

3. Получение фосфоновых и фосфиновых кислот. Фосфоновые и фосфиновые кислоты образуются при окислении фосфонистых и фосфинистых кислот. Распространенным методом является реакция $POCl_3$ с металлорганическими соединениями с последующим гидролизом:



Если вместо Cl_3PO использовать $Cl_3P=S$, получаются соответствующие тиофосфоновые и тиофосфиновые кислоты.

Своеобразную реакцию получения сложных эфиров алкилфосфоновых кислот открыл А. Е. Арбузов. При алкилировании сложных эфиров фосфористой кислоты происходит расщепление продукта алкилирования и образуется сложный эфир алкилфосфоновой кислоты:



Эта реакция называется *перегруппировкой Арбузова.*

3. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

1. Фосфины представляют собой бесцветные жидкости или кристаллические вещества (триарилфосфины) с неприятным запахом. Фосфины ядовиты, особенно токсичны легколетучие алкилфосфины.

По своим свойствам триалкил(арил)фосфины напоминают амины (гл. XXIII.A). Молекула имеет пирамидальную конфигурацию: в вершине пирамиды находится атом фосфора, угол C—P—C около 100°.

Фосфины являются основаниями (сравните с аминами), с кислотами образуют соли:

$$R_3P{:} + H_3O^+ \rightleftarrows R_3\overset{+}{P}-H + H_2O$$

при $R=CH_3$ $pK_{BH^+}=8{,}7$; при $R=C_6H_5$ $pK_{BH^+}=2{,}8$.

Фосфины легко алкилируются с образованием солей фосфония, реагируют с кислородом и серой:

$$R_3P{:} + \overset{\delta+}{R^1}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow [R_3\overset{+}{P}R^1]\,X^-$$

$$R_3P{:} + O \longrightarrow \underset{\text{фосфиноксид}}{R_3P=O}$$

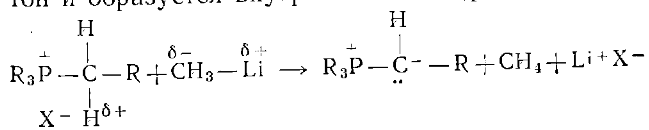
$$R_3P{:} + S \longrightarrow \underset{\text{фосфинтиооксид}}{R_3P=S}$$

Фосфины применяют в органическом синтезе для получения других фосфорорганических соединений.

2. Фосфониевые соли представляют собой бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в воде.

Конфигурация иона фосфония является тетраэдрической, подобно конфигурации солей аммония, соединений углерода и кремния.

Своеобразной является реакция фосфониевых солей с сильными основаниями (металлорганическими соединениями). Если рядом с атомом фосфора находится связь C—H, основание отрывает протон и образуется внутренняя соль (фосфониевый бетаин):



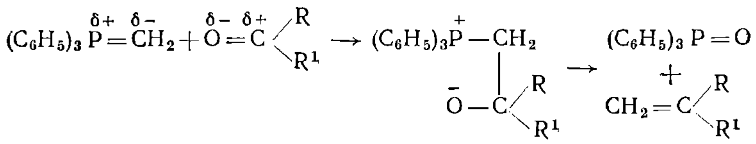
Такие соединения Г. Виттиг назвал *илидами*. Их называют также *фосфоранами* (производными PH_5).

Фактически эти соединения содержат сильнополярную двойную связь (аналогия со связью $\overset{\delta+}{P}—\overset{\delta-}{O}$):

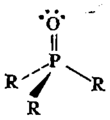
$$(C_6H_5)_3\overset{\delta+}{P}=\overset{\delta-}{C}H_2$$

метилид трифенилфосфония
(метилентрифенилфосфоран)

Фосфонийилиды являются сильными нуклеофильными реагентами и их широко используют в синтетической органической химии. Так, например, при взаимодействии с карбонильными соединениями отщепляется фосфиноксид и образуются алкены (реакция Виттига):



3. Фосфиноксиды являются бесцветными жидкостями (триалкилфосфиноксиды) или кристаллическими веществами (триарилфосфиноксиды), без запаха, мало растворимы в воде. Имеют относительно высокую температуру кипения. Пространственное строение близко к тетраэдрическому. Фосфиноксиды имеют большие дипольные моменты [$\mu = (13{,}4...16{,}7) \times 10^{-30}$ Кл·м или 4...5 D].



Большая полярность молекулы определяется связью $\overset{\delta+}{P}=\overset{\delta-}{O}$.

Вследствие большой энергии связи P=O (около 544 кДж/моль) фосфиноксиды являются стабильными соединениями, не гидролизуются, трудно восстанавливаются до фосфинов.

Фосфиноксиды являются слабыми основаниями:

$$R_3\overset{\delta+}{P}=\overset{\delta-}{O} + H_3\overset{+}{O} \rightleftarrows R_3\overset{+}{P}—OH + H_2O$$

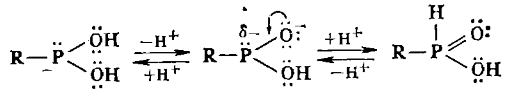
Легко образуются комплексы с ионами различных тяжелых металлов:

$$2R_3P=\ddot{O}: + M^{n+} \rightleftarrows R_3P=\ddot{O}:\rightarrow M^{n+} \leftarrow :\ddot{O}=PR_3$$

Поэтому жидкие фосфиноксиды широко применяются в качестве экстрагентов для выделения тяжелых металлов (радиоактивных и редкоземельных элементов) из смесей.

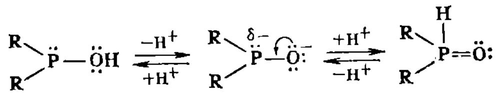
4. Фосфонистые и фосфинистые кислоты. Эти соединения являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами, которые умеренно растворимы в воде. Легко растворяются в щелочах с образованием солей.

Фосфонистые кислоты существуют в двух таутомерных формах, которые переходят друг в друга через образование аниона (о закономерностях таутомерных равновесий см. гл. XV.А):



Фосфонистые кислоты и их производные (сложные эфиры, галогенангидриды) служат исходными веществами для синтеза других фосфорорганических соединений.

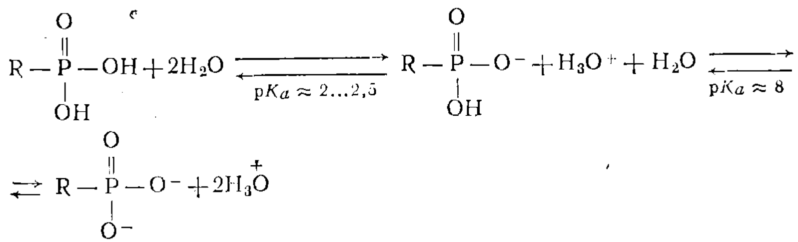
Фосфинистые кислоты также существуют в двух таутомерных формах, при этом таутомерное равновесие сильно сдвинуто в сторону двухзамещенного фосфиноксида:



Они являются слабыми кислотами.

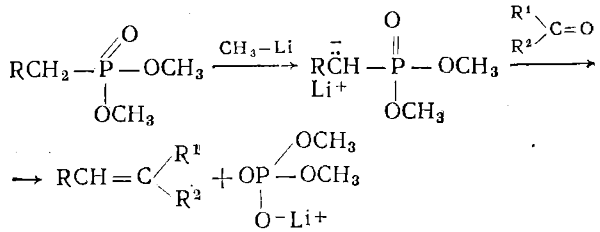
5. Фосфоновые и фосфиновые кислоты — бесцветные жидкости или кристаллические вещества; растворяются в воде.

Фосфоновые кислоты являются сильными кислотами и имеют две константы ионизации, образуя два ряда солей:



Важны производные — сложные эфиры, тиоэфиры и амиды, которые получаются из хлорангидридов этих кислот. Производные фосфоновых кислот используются в качестве пестицидов, лекарственных веществ, экстрагентов и боевых отравляющих веществ.

Сложные эфиры (фосфонаты), содержащие водород при α-углеродном атоме, под действием сильных оснований превращаются в карбанионы, которые легко реагируют с карбонильными соединениями — *реакция Хорнера*:



Фосфиновые кислоты также являются весьма сильными кислотами:

$$R_2P(=O)OH + H_2O \rightleftarrows R_2P(=O)O^- + H_3O^+ \quad (pK_a \approx 3)$$

Практическое применение нашли производные фосфиновых кислот — сложные эфиры, тиоэфиры, амиды.

Гидроксилпроизводные углеводородов

Введением в молекулу углеводорода вместо атомов водорода одной или нескольких гидроксильных групп OH (гидрокси-, или окси-групп) получают гидроксилпроизводные.

Для рассмотрения гидроксилпроизводных углеводородов удобен принцип деления по типу гибридизации углеродного атома, у которого находится гидроксильная группа. Так, можно выделить две большие группы:

1) гидроксилпроизводные со связью C(sp^3)—OH;
2) гидроксилпроизводные со связью C(sp^2)—OH.

Соединения со связью C(sp)—OH не описаны, известны только их производные — эфиры C(sp)—OR.

В этой главе совместно с гидроксилпроизводными углеводородов будут рассмотрены некоторые их производные: эфиры R—O—R[1] и сложные эфиры неорганических и элементорганических кислот R—O—ЭX$_n$, где Э=B, N, O, Si, P, S, Cl, Ti и др.

Глава XIV

ГИДРОКСИЛПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ СО СВЯЗЬЮ C(sp^3)—OH

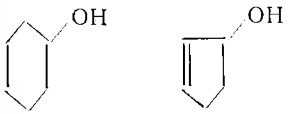
В группу гидроксилпроизводных углеводородов со связью C(sp^3)—OH входят:

а) гидроксилпроизводные алканов — насыщенные одноатомные спирты, или *алканолы* $C_nH_{2n+1}OH$;

б) гидроксилпроизводные алкенов и алкинов — ненасыщенные одноатомные спирты, или *алкенолы* и *алкинолы*:

$R_2C{=}CR-(CR_2)_nOH \quad RC{\equiv}C-(CR_2)_nOH$

в) гидроксилпроизводные циклоалканов и циклоалкенов — *циклоалканолы* и *циклоалкенолы*:



г) гидроксилпроизводные алкиларенов с гидроксильной группой в боковой цепи — *арилалканолы* $Ar(CR_2)_nOH$;

д) дигидроксилпроизводные — двухатомные спирты, или *диолы*:

$C_nH_{2n}(OH)_2 \quad HO(CR_2)_n-C(R){=}C(R)-(CR_2)_nOH \quad HO(CR_2)_n-C{\equiv}C-(CR_2)_nOH$

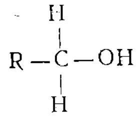
е) тригидроксилпроизводные и полигидроксилпроизводные — трехатомные и многоатомные спирты, или *триолы* и *полиолы*:

$C_nH_{2n-1}(OH)_3 \quad C_nH_{2n+2-m}(OH)_m$

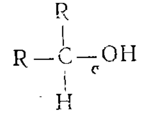
А. АЛКАНОЛЫ

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

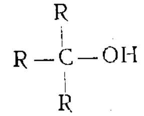
Алканолы являются производными алканов. Гидроксильная группа может находиться в углеводородной цепи в различных местах, у различных углеродных атомов:



— первичные алканолы, или первичные спирты



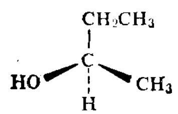
— вторичные алканолы, или вторичные спирты



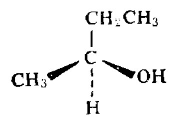
— третичные алканолы, или третичные спирты

Для алканолов применяют заместительную и радикально-функциональную номенклатуру (табл. 30). Углеродные атомы цепи нумеруют таким образом, чтобы гидроксильная группа обозначалась меньшим локантом. Гидроксильная группа как старшая характеристическая группа обозначается суффиксом *-ол*. Если в молекуле имеются более старшие группы (>C=O, —COOH) или молекула имеет очень сложное строение, гидроксильную группу обозначают префиксом *гидрокси-* (иногда *окси-*). По радикально-функциональной номенклатуре алканолы называют *спиртами*.

Изомерия алканолов определяется местонахождением гидроксильной группы и разветвлением углеродной цепи. Начиная с бутанола-2 имеет место также стереоизомерия, появляется асимметрический атом углерода и хиральность молекул (номенклатуру см. гл. VII.3):



R-бутанол-2



S-бутанол-2

Таблица 30. **Примеры номенклатуры алканолов**

Структурная формула	Заместительная номенклатура	Радикально-функциональная номенклатура
CH_3OH	Метанол	Метиловый спирт
CH_3CH_2OH	Этанол	Этиловый спирт
$CH_3CH_2CH_2OH$	Пропанол-1	Пропиловый спирт
CH_3CHCH_3 | OH	Пропанол-2	Изопропиловый спирт
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Бутанол-1	Бутиловый спирт
CH_3CHCH_2OH | CH_3	2-Метилпропанол-1	Изобутиловый спирт
$CH_3CH_2CHCH_3$ | OH	Бутанол-2	*втор*-Бутиловый спирт
CH_3 | CH_3CCH_3 | OH	2-Метилпропанол-2	*трет*-Бутиловый спирт
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Пентанол-1	Амиловый спирт
$CH_3CH_2CHCH_2OH$ | CH_3	2-Метилбутанол-1	
$CH_3CHCH_2CH_2OH$ | CH_3	3-Метилбутанол-1	Изоамиловый спирт
$CH_3CH_2CH_2CHCH_3$ | OH	Пентанол-2	
$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$ | OH	Пентанол-3	
$CH_3CH-CHCH_3$ | | CH_3 OH	3-Метилбутанол-2	
CH_3 | $CH_3CH_2CCH_3$ | OH	2-Метилбутанол-2	*трет*-Амиловый спирт
CH_3 | CH_3CCH_2OH | CH_3	2,2-Диметилпропанол-1	Неопентиловый спирт

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для получения алканолов используют галогеналканы, алкены, карбонильные соединения, элементорганические соединения, оксид углерода (рис. 83). Главные промышленные методы заключаются в присоединении воды к алкенам, гидрировании оксида углерода и карбонильных соединений и в ферментативной переработке углеводов.

Приведенная на рис. 83 схема иллюстрирует взаимосвязь между алканолами, алканами, алкенами, карбонильными соединениями.

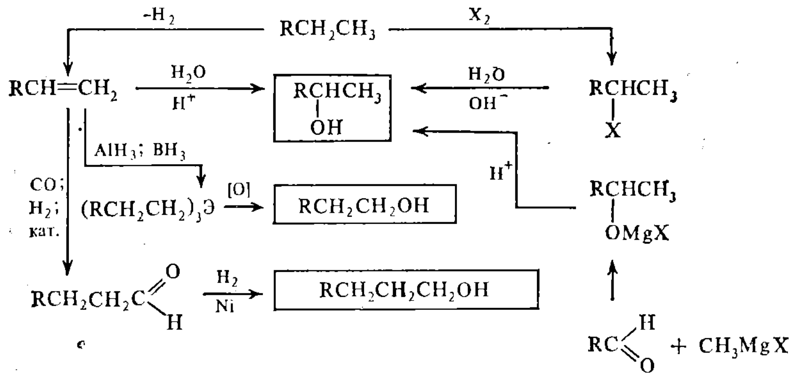


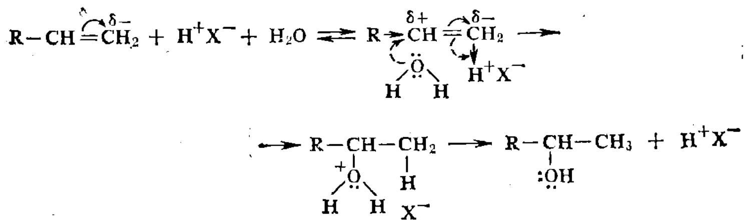
Рис. 83. Генетическая связь между алканолами, алканами, алкенами и карбонильными соединениями

1. Гидролиз галогеналканов. Галогеналканы при реакции с водой или щелочью легко образуют алканолы (гл. VII.4.3):

$$R-X+OH^- \longrightarrow R-OH+X^-$$

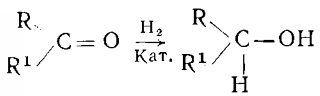
2. Присоединение воды к алкенам. Присоединение воды к алкенам (см. гл. II.4.2.а) происходит в присутствии кислых катализаторов (серная кислота, фосфорная кислота, оксид алюминия или другой носитель, обработанный кислотами).

Кислота дает активный протон, который присоединением к молекуле алкена способствует присоединению молекулы воды:



В промышленности присоединение воды осуществляется в газовой фазе при пропускании смеси алкена и воды над катализатором.

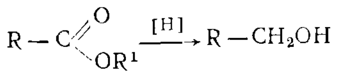
3. Гидрирование карбонильных соединений. Каталитическое гидрирование альдегидов и кетонов может привести к алканолам:



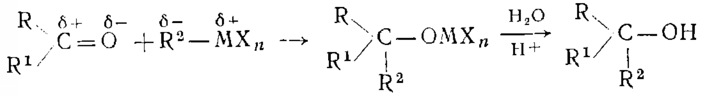
Катализаторами служат Ni, Pt, Pd.

Мягкими реагентами гидрирования являются комплексные гидриды металлов, например, боргидрид натрия $Na^+BH_4^-$ и алюмогидрид лития $Li^+AlH_4^-$ (см. гл. XXVII.A.3).

При гидрировании сложных эфиров карбоновых кислот получаются первичные спирты. Гидрирование осуществляется водородом в присутствии катализатора (H_2; Ni) или водородом в момент выделения, образующимся при растворении металлического натрия в спиртах ($Na + C_2H_5OH$) — *метод Буво — Блана* (1903) или комплексными гидридами металлов ($LiAlH_4$):



4. Реакции элементорганических соединений. Легко происходит присоединение металлорганических соединений к альдегидам и кетонам (гл. X.Б):

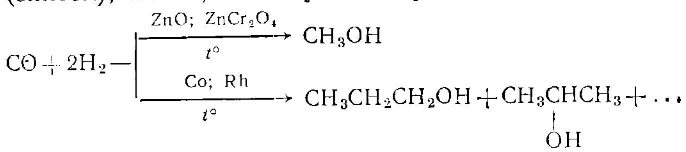


Вторым методом использования металлорганических соединений для получения алканолов является их окисление. В промышленности применяют окисление алюминийорганических соединений (гл. X.В.1) (К. Циглер):

$$R_3Al \xrightarrow{O_2} (RO)_3Al \xrightarrow{H_2O} 3ROH + Al(OH)_3$$

Используют также окисление борорганических соединений (гл. XI.A.3).

5. Гидрирование оксида углерода и оксосинтез. Оксид углерода и водород в зависимости от применяемого катализатора, температуры реакции и соотношения реагентов CO и H_2 могут давать различные продукты реакции, т. е. метанол, смесь различных спиртов (синтол), метан, смесь углеводородов:



В оксосинтезе (гл. II.4.3) из алкенов получают альдегиды, которые гидрируют до алканолов.

6. Ферментативные реакции. Некоторые простейшие алканолы образуются в результате ферментативного расщепления углеводов

(полисахаридов, моносахаридов) — в процессе брожения. Таким путем в больших количествах получают этанол. В продуктах брожения в зависимости от исходного вещества и использованных микроорганизмов обнаруживают также пропанол, бутанол и 2-метилбутанол-1.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

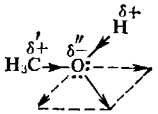
Алканолы являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами с характерным запахом. Первые члены гомологического ряда алканолов имеют приятный запах, для бутанолов и пентанолов запах становится неприятным, раздражающим. Высшие алканолы имеют приятный ароматный запах.

Своеобразными являются весьма высокая температура кипения спиртов (табл. 31). Она выше, чем для соответствующих иодалканов, несмотря на то, что молекулярная масса у алканолов значительно меньше. Это явление вызвано значительным межмолекулярным взаимодействием — *ассоциацией* молекул.

Таблица 31. **Физические константы некоторых алканолов**

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
CH_3OH	—97,8	64,7	0,7924
CH_3CH_2OH	—117,3	78,4	0,789
$CH_3CH_2CH_2OH$	—127,0	97,2	0,804
CH_3CHOH | CH_3	—88,5	82,3	0,785
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	—89,5	117,7	0,8097
CH_3CHCH_2OH | CH_3	—108,0	108,4	0,801
CH_3 | CH_3-C-OH | CH_3	25,5	83,0	0,788
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	—78,5	133,0	0,814
$CH_3CH_2CHCH_2OH$ | CH_3		128,0	0,819
$CH_3CHCH_2CH_2OH$ | CH_3	—117,2	130,5	0,812
CH_3 | CH_3CH_2C-OH | CH_3	—11,9	101,8	0,809

Алканолы являются полярными соединениями. Они содержат в молекуле две полярные связи: $\overset{\delta+}{C}—\overset{\delta-}{O}$ и $\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H}$. Диполи связей С—О и О—Н направлены в сторону атома кислорода. Суммарный дипольный момент алканолов составляет $5{,}3—6{,}0\cdot10^{-30}$ Кл·м (1,6—1,8 D). На суммарный дипольный момент влияют также неподеленные электронные пары на атоме кислорода:



$\mu = 5{,}64\cdot10^{-30}$ Кл·м (1,69D) (газообразное состояние)

	μ $\times10^{30}$, Кл·м	D
$\overset{\delta+}{C}\rightarrow\overset{\delta-}{O}$	3,01	0,9
$\overset{\delta-}{O}\leftarrow\overset{\delta+}{H}$	5,01	1,5

Дипольные моменты связей показывают, что полярность связи О—Н значительно выше, чем связи С—О.

Неподеленные электронные пары придают алканолам слабые электронодонорные свойства. Это можно охарактеризовать энергией ионизации ЭИ (эВ):

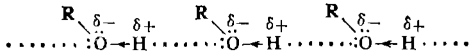
Соединение	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH
ЭИ, эВ	12,6	10,8	10,6

ЭИ алканолов по сравнению с водой меньше, здесь и проявляется электронодонорный эффект алкилгруппы (+*I*-эффект).

Энергия ионизации характеризует процесс:

$$R-\ddot{O}H \longrightarrow R-\dot{\overset{+}{O}}H + e^-$$

Полярная связь О—Н и неподеленные электронные пары определяют возможность молекулярной ассоциации:

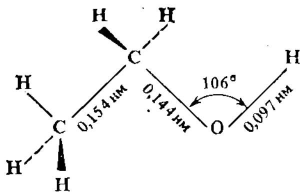


Ассоциация осуществляется в основном за счет электростатического притяжения, в меньшей мере вследствие перекрывания орбиталей неподеленной электронной пары кислорода и орбитали водорода. Такое взаимодействие называют *водородной связью* (В. Латимер, В. Родебуш, 1920).

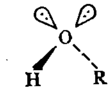
Энергия водородной связи значительно меньше энергий обычных химических связей:

Связь	С—Н	С—О	О—Н	>O···H—
E, кДж/моль	415	350	463	25—26

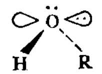
Рентгенографические и электронографические данные свидетельствуют, что у алканолов сохраняются обычные длины связей С—С и С—Н и углы между связями.



Углеродные атомы находятся в состоянии sp^3-гибридизации, но трудно однозначно решить вопрос о гибридизации кислородного атома, т. е. о природе его неподеленных электронных пар. Имеются две граничные возможности — чистая sp^3-гибридизация (обе электронные пары находятся в одинаковых орбиталях; угол HOR равен 109°28′) и состояние без гибридизации (одна электронная пара находится в *p*-орбитали, другая — в *s*-орбитали; угол HOR равен 90°):



чистая sp^3-гибридизация



состояние без гибридизации

Нет прямых методов доказательства одного или другого состояния. Есть только косвенные данные, такие, как величина валентных углов, расположение молекул в кристалле. Есть все основания полагать, что природа неподеленных электронных пар атома кислорода меняется в зависимости от природы R, агрегатного состояния и межмолекулярного взаимодействия (образование водородных связей).

Спектры поглощения. Алканолы в электронных спектрах поглощения являются «прозрачными». Слабое поглощение наблюдается только в дальней УФ-области (170—180 нм), что связано с переходом $n\rightarrow\sigma^*$ неподеленной электронной пары атома кислорода.

В ИК-спектрах характерные валентные колебания связи О—Н в разбавленных растворах углеводородов или галогенуглеводородов наблюдаются в области 3580—3650 $см^{-1}$. В концентрированных растворах образуются водородные связи О—Н···О, поэтому валентные колебания связи О—Н смещаются в область 3200—3500 $см^{-1}$.

В спектрах ПМР сигнал группы ОН наблюдается в широком интервале: δ=2. . .4,5 м. д., в зависимости от типа растворителя и концентрации вещества. В присутствии D_2O сигнал исчезает вследствие дейтерирования OH → OD. Характерные сигналы протонов Н—С—О при δ=3,5. . .3,8 м. д.

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свойства алканолов определяются наличием полярных связей О—Н и О—R и неподеленных электронных пар. Характерные реакции алканолов приведены на рис. 84.

1. Реакции с сохранением атома кислорода в молекуле алканола. Эти реакции главным образом связаны с высокой полярностью связи О—Н, что ведет к ионизации. Атом кислорода сохраняется так-

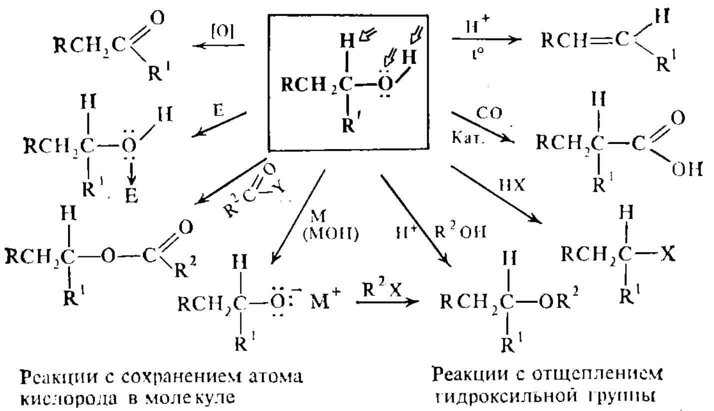


Рис. 84. Характерные реакции алканолов

же в реакциях окисления и взаимодействия с некоторыми электрофильными реагентами.

а) Образование алканолятов и их реакции. Алканолы являются очень слабыми OH-кислотами:

$$R-\ddot{O}-H + :Sol \rightleftarrows R-\ddot{O}:^- + HSol^+$$

Анион алканола, называемый алканолят-ионом (алкоксид- или алкоголят-ионом), представляет собой сильное основание (жесткое основание, с. 73). Кислотность алканолов невелика:

Алканол	CH_3OH	CH_3CH_2OH	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
рK_a (для водных растворов) . . .	15,2	15,8	16,9	19,2

Относительно более сильной кислотой является метанол. Его кислотность сравнима с кислотностью воды (рK_a для воды в водном растворе около 15,7). Наиболее слабыми кислотами являются третичные спирты. Здесь отчетливо проявляется донорный эффект ($+I$-эффект) алкильных групп, увеличивающий плотность электронов на кислородном атоме. Анионы третичных спиртов — наиболее сильные основания.

В водных растворах кислые свойства алканолов проявляются слабо. Только в концентрированных водных растворах щелочей, где pH>14, частично происходит ионизация алканолов (например, 15%-ный водный раствор KOH имеет pH≈15). Небольшие количества алканолятов образуются при растворении MOH в алканолах.

Обычно для получения алканолятов применяют реакцию активного металла с безводным алканолом:

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RO^-Na^+ + H_2$$
$$6ROH + 2Al \longrightarrow 2\,(RO)_3Al + 3H_2$$

Алканоляты являются не только сильными основаниями, но и сильными нуклеофильными реагентами. Они легко алкилируются (реакция Вильямсона) и ацилируются с образованием простых и

сложных эфиров:

$$R-O^-Na^+ + \overset{\delta+}{R^1}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow R-O-R^1 + Na^+X^-$$

$$R-O^-Na^+ + X-\overset{\delta+}{C}(=O)-R^1 \longrightarrow R-O-C(=O)-R^1 + Na^+X^-$$

Алканоляты как сильные основания применяются для генерирования карбанионов и других анионов в реакциях конденсации (см., например, гл. XXXIII.В.3) и для введения двойных и тройных связей отщеплением галогеноводородов, например:

$$CH_3-C(CH_3)_2-Br + C_2H_5\bar{O}Na^+ \longrightarrow CH_2=C(CH_3)_2 + C_2H_5OH + Na^+Br^-$$

Реакции S_N здесь мешают пространственные факторы и алканолят выступает не как нуклеофил, а как основание, отрывающее протон от метильной группы.

б) Окисление. Первичные и вторичные спирты окисляются. Продуктами окисления являются альдегиды или кетоны, карбоновые кислоты:

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} R-C\begin{smallmatrix}/\!\!/O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \xrightarrow{[O]} R-C\begin{smallmatrix}/\!\!/O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

$$R-CH(R^1)-OH \xrightarrow{[O]} R-C\begin{smallmatrix}/\!\!/O\\ \diagdown R^1\end{smallmatrix}$$

Окисление осуществляется кислородом в присутствии катализаторов (Cu, CuO) или различными неорганическими окислителями ($KMnO_4$, $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, CrO_3 и др.). Возможно также каталитическое дегидрирование алканолов в присутствии Cu, Pt или Pd без участия кислорода:

$$RCH_2OH \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} R-C\begin{smallmatrix}/\!\!/O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + H_2$$

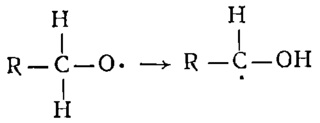
Окисление является гомолитическим процессом, в ходе которого образуются свободные радикалы.

Предполагают, что при окислении перманганатом или хроматом в кислой среде промежуточными продуктами являются сложные эфиры соответствующих кислот, которые легко распадаются гомолитически и могут вызывать цепной процесс окисления, например:

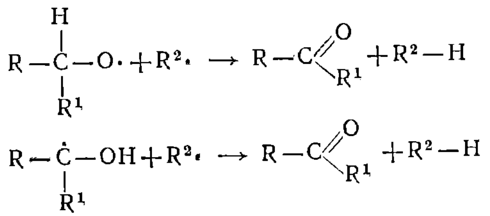
$$2RCH_2OH \xrightarrow{H_2CrO_4} (RCH_2O)_2CrO_2 \longrightarrow RCH_2O\cdot + RCH_2OCrO_2\cdot$$

Промежуточным продуктом является алкоксильный радикал $RCH_2O\cdot$, который может перегруппировываться в гидроксиалкиль-

ный радикал:



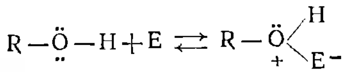
Свободные радикалы при взаимодействии с другими свободными радикалами превращаются в карбонильные соединения:



$R^2\cdot = MnO_3\cdot$, $RR^1CHOCrO_2\cdot$, $RR^1CHO\cdot$, $RR^1\dot{C}OH$ и др.

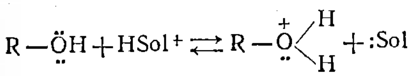
Третичные спирты окисляются только в кислой среде в более жестких условиях. Из третичного спирта образуется алкен, который легко окисляется (гл. II.4.4).

в) Основность и взаимодействие с электрофильными реагентами. Неподеленная электронная пара на кислородном атоме взаимодействует с электрофильными реагентами с образованием донорно-акцепторной (семиполярной) связи, при этом кислородный атом приобретает положительный заряд. Образуются *оксониевые соединения*. В общем виде это изображается схемой

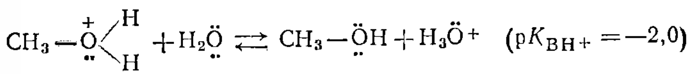


Здесь E — кислоты Льюиса, например BF_3, $AlCl_3$, PCl_3, $SOCl_2$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, H^+, NO_2^+ и др.

Алканолы являются слабыми основаниями:

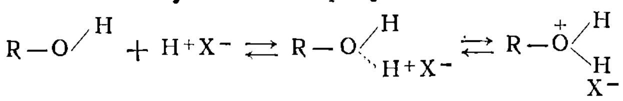


В результате присоединения протона образуется катион алкилоксония. Основность алканолов определяется кислотностью катиона алкилоксония (сопряженной кислоты), например:

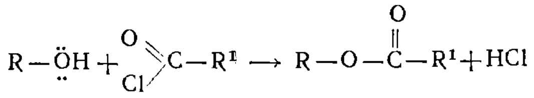


Катионы алкилоксония являются очень сильными OH-кислотами, их образование возможно только в присутствии сильных кислот. Например, 20%-ная серная кислота имеет pH=—1, в этом растворе около 10% метанола превращается в катион метилоксония. В слабых растворах кислот (pH>0) концентрация катионов алкилоксо-

ния составляет только доли процента. Большинство молекул алканола в этих условиях образует водородные связи:



Взаимодействие алканолов с электрофильными реагентами очень часто ведет к дальнейшим реакциям. Например, взаимодействие с ацилхлоридами ведет к образованию сложных эфиров:

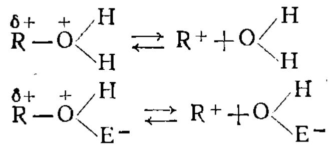


В реакциях алканолов с карбоновыми кислотами в присутствии сильной кислоты тоже образуются сложные эфиры (с. 546, 574).

При взаимодействии с карбокатионами образуются простые эфиры:

$$R-\ddot{O}H + R'^+X^- \longrightarrow R-\ddot{O}-R' + H^+X^-$$

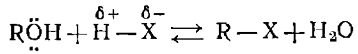
Во многих случаях продукты реакции алканолов с электрофильными реагентами служат источниками карбокатионов:



Это приводит к реакциям с отщеплением гидроксильной группы, к замещению OH-группы другими атомами или группами.

2. Реакции с отщеплением гидроксильной группы. В этих реакциях образуются различные производные алканов или алкены. Особое место занимают реакции с оксидом углерода — карбонилирование.

а) Взаимодействие с галогеноводородами. При взаимодействии алканолов с галогеноводородами получаются галогеналканы:

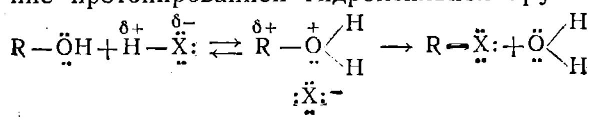


(здесь X=Cl, Br, I).

Параллельно осуществляются реакции отщепления.

HF обычно не дает желаемых продуктов, она имеет меньшую кислотность (pK_a для HI, HBr, HCl, HF в водном растворе соответственно —10; —9,5; —7,4; 3,2).

Эту реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение протонированной гидроксильной группы:



Реакция может осуществляться как по механизму S_N1, так и по S_N2 (см. гл. VII.4.3) в зависимости от строения R и природы X (Cl, Br или I). Самым активным является иодид-ион.

В реакциях часто используют не сами галогеноводороды или галогеноводородные кислоты, а реагенты, которые их генерируют:

$$H_2SO_4 + KBr \longrightarrow HBr + KHSO_4$$

$$\underset{\text{красный фосфор}}{2P} + 3I_2 + 6H_2O \longrightarrow 6HI + 2H_3PO_3$$

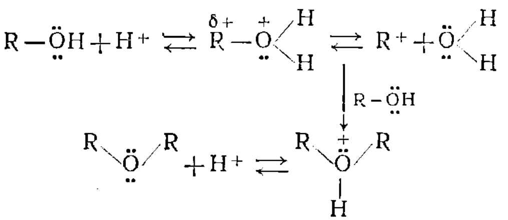
б) *Взаимодействие с другими неорганическими кислотами.* При реакции с кислородсодержащими неорганическими кислотами алканолы образуют сложные эфиры этих кислот (см. гл. XVII). В случае слабых кислот реакцию катализируют добавки серной кислоты:

$$R-\ddot{O}H + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{\ddot{O}}-ЭX_n \rightleftarrows \overset{\delta+}{R}-\overset{+}{O}H_2 + {}^{-}:\ddot{O}-ЭX_n \longrightarrow R-\ddot{O}-ЭX_n + \ddot{O}H_2$$

в) *Образование простых эфиров.* Алканолы в присутствии сильных кислот образуют диалкиловые эфиры:

$$2R-OH \xrightarrow{H^+} R-O-R + H_2O$$

Эфиры образуются при условии, если кислота взята не в избытке, а температура реакции достаточно низка. В противном случае образуются алкены. Образование эфиров связано с алкилированием алканола алкилирующим реагентом, который образуется из того же (или другого) алканола при взаимодействии с кислотой. Алкилирующим реагентом служит протонированный алканол или образующийся из него карбокатион:



Реакция идет с хорошим выходом с первичными алканолами. В случае вторичных и особенно третичных алканолов в продуктах такой реакции преобладают алкены.

г) *Алканолы как алкилирующие реагенты аренов.* Алканолы в присутствии сильных кислот, в том числе кислот Льюиса, становятся электрофильными реагентами, способными генерировать карбокатионы. Ниже приведен пример действия BF_3:

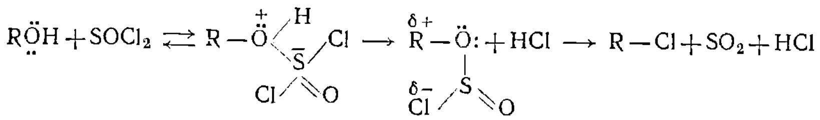
$$R\ddot{O}H + BF_3 \rightleftarrows \overset{\delta+}{R}-\overset{+}{O}(H)(\overset{-}{B}F_3) \rightleftarrows R^+HOBF_3^-$$

$$Ar-H + R^+HOBF_3^- \rightarrow Ar-R + H_2OBF_3$$

д) *Взаимодействие с галогенангидридами неорганических кислот.* При взаимодействии с PCl_3, PBr_3, PCl_5 и $SOCl_2$ алканолы образуют галогеналканы. В качестве побочных продуктов образуются сложные эфиры неорганических кислот. Например:

$$ROH + \underset{\text{тионилхлорид}}{SOCl_2} \longrightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

Промежуточным продуктом является сложный эфир хлорангидрида сернистой кислоты, который претерпевает внутримолекулярное нуклеофильное замещение у атома углерода с отщеплением SO_2 (реакцию S_Ni):

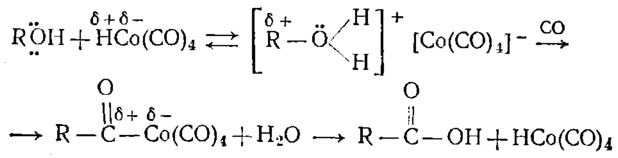


В этой реакции OH замещается на Cl с сохранением конфигурации у углеводородного атома.

е) *Карбонилирование алканолов.* При взаимодействии с оксидом углерода в присутствии кобальтовых катализаторов под давлением происходит внедрение молекулы CO по связи R—OH с образованием карбоновых кислот:

$$R-OH + CO \xrightarrow{HCo(CO)_4} RCOOH$$

Активным катализатором является тетракарбонилгидрид кобальта $HCo(CO)_4$, который имеет свойства сильной кислоты и может из алканола генерировать карбокатион:



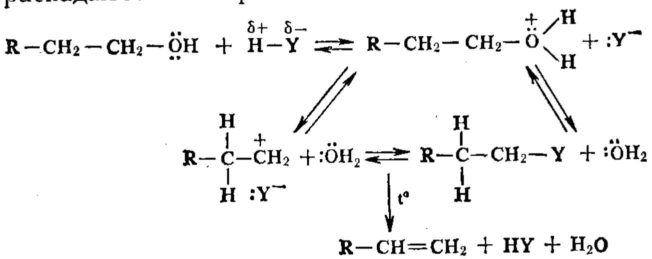
Протонированный алканол алкилирует оксид углерода и после гидролиза кобальторганического соединения образуется карбоновая кислота. Реакция имеет промышленное значение.

ж) *Получение алкенов.* При отщеплении молекулы воды от алканолов образуются алкены. Отщепление воды происходит в присутствии сильных кислот или над катализатором при повышенной температуре:

$$RCH_2CH_2OH \xrightarrow[t^\circ]{H^+} RCH=CH_2 + H_2O$$

В присутствии сильных кислот алканолы могут давать сложные эфиры или карбокатионы, которые при повышенной температуре

распадаются с образованием алкена:

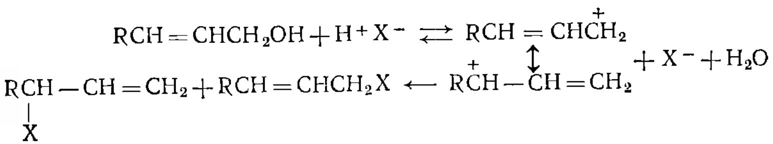


Наиболее легко реакция идет с третичными алканолами, так как образуется более устойчивый карбокатион.

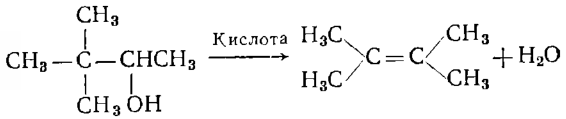
Для каталитической дегидратации обычно применяют Al_2O_3.

з) Перегруппировки при реакциях алканолов с кислотами. В реакциях, протекающих по механизму $E1$ через карбокатион, наблюдается перемещение двойных связей (аллильные перегруппировки) и изменение углеродного скелета (скелетные перегруппировки). Перегруппировки связаны с образованием сопряженных карбокатионов и миграцией водородного атома или алкильных групп в карбокатионе:

аллильная перегруппировка



ретропинаколиновая перегруппировка — миграция углеводородной группы:



перегруппировка Вагнера — Меервейна (изменение углеродного скелета в бициклоалканах (гл. XIV.В.2);

пинаколиновая перегруппировка — превращение 1,2-гликолей в карбонильные соединения (гл. XIV.Д.2).

5. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Метанол (метиловый спирт) иногда называют также «древесным спиртом», так как его получали в результате сухой перегонки древесины. В настоящее время метанол получается исключительно из CO и H_2 в крупнопромышленных масштабах:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} CH_3OH$$

Наиболее активными катализаторами являются соединения цинка и хрома, например смесь оксида и хромита цинка $ZnO + nZnCr_2O_4$

(n=0,3. . .1). Температура реакции 250—350 °C, давление 5—30 МПа (50—300 атм).

Исходным веществом может служить также CO_2:

$$CO_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} CH_3OH + H_2O$$

В этой реакции требуется больше водорода, который расходуется на образование H_2O.

Мировая продукция метанола превышает 9 млн. т в год, область его применения непрерывно расширяется.

Метанол представляет собой бесцветную жидкость со слабым своеобразным запахом, смешивается с водой. Метанол сильно ядовит, прием внутрь 10 мл его может оказаться смертельным.

Используют метанол в качестве хорошего растворителя и исходного вещества для синтеза других растворителей (простых и сложных эфиров). Большие количества его используют для получения

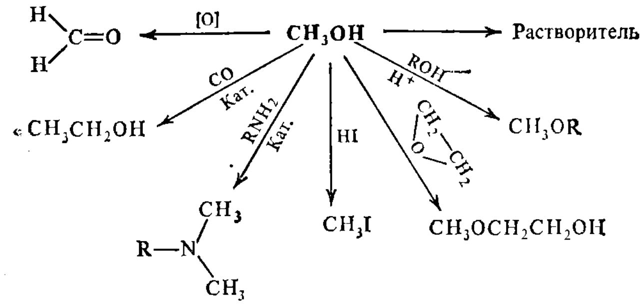


Рис. 85. Схема использования метанола

формальдегида. На основе метанола возможен синтез этанола и других алканолов при использовании CO и катализаторов (рис. 85).

Этанол (этиловый спирт). Древнейшим методом его получения является сбраживание раствора сахаров (углеводов). Сбраживаемые углеводы (моносахариды) содержатся в различных фруктовых соках или образуются при ферментативном расщеплении более сложных углеводов (дисахаридов, полисахаридов).

При фракционной перегонке (ректификации) жидкости сбраживания («бражки») получают смесь этилового спирта с водой, так называемый спирт-ректификат с т. кип. 78,15 °C, который содержит около 95,5% этанола и 4,5% воды. Получить безводный этанол можно химическим способом при связывании воды CaO, Na или азеотропным методом. Так называемый «абсолютный спирт» имеет т. кип. 78,4 °C.

В промышленности этанол получают также каталитической гидратацией этилена. Одним из лучших катализаторов является силикагель, обработанный фосфорной кислотой:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{Кат., 7–8 МПа}]{280-300^\circ C} C_2H_5OH$$

В связи с уменьшением мировых запасов нефти актуальным становится вопрос о получении этанола из другого сырья, например из метанола и СО:

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{Кат.}} CH_3CH_2OH + H_2O$$

Мировое производство этанола в настоящее время достигает десятков миллионов тонн в год и имеет тенденцию к увеличению.

Этанол является одним из самых дешевых растворителей, его применяют для изготовления лаков, косметических продуктов, медикаментов, для проведения синтезов. Этанол является также исходным сырьем в промышленном органическом синтезе для получения бутадиена по методу Лебедева (гл. III.Б.1), уксусного альдегида, этилацетата и других соединений.

В будущем этанол может приобрести значение для промышленного получения этилена каталитической дегидратацией (см. гл. II.5).

Пропанол (пропиловый спирт) представляет собой бесцветную жидкость с характерным «спиртовым» запахом. Смешивается с водой; образует азеотропную смесь, кипящую при 87,7 °С и содержащую 71,7% пропанола.

Образуется в качестве побочного продукта при производстве этанола.

Пропанол используют в органическом синтезе.

Пропанол-2 (изопропиловый спирт) — бесцветная жидкость с характерным запахом. Смешивается с водой; образует азеотропную смесь, кипящую при 80,3 °С и содержащую 87,4% пропанола-2.

В промышленности пропанол-2 получают из пропена присоединением воды в газовой фазе над катализатором:

$$CH_2=CH-CH_3 + H_2O \xrightarrow{t^\circ;\ \text{Кат.}} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3$$

Пропанол-2 широко используется в качестве растворителя вместо метанола и этанола и как исходное в органическом синтезе. Большие количества пропанола-2 используются для производства ацетона каталитическим дегидрированием (окислением) над катализатором.

Бутанол-1 (*н*-бутиловый спирт) — бесцветная жидкость с характерным «спиртовым» запахом». Умеренно растворяется в воде (около 8% при 15 °С).

Образуется в качестве побочного продукта при производстве этанола сбраживанием углеводов, а также в процессе оксосинтеза карбонилированием пропена.

Бутанол-1 используется в качестве растворителя в лако-красочной промышленности и как исходное сырье для получения сложных эфиров, в том числе пластификаторов.

Бутанол-2 (*втор*-бутиловый спирт) представляет собой бесцветную жидкость, умеренно растворимую в воде (около 11% при 15 °С).

Бутанол-2 имеет хиральную молекулу, известна абсолютная

конфигурация оптически активных энантиомеров: правовращающий *S*-(+)-бутанол-2 и левовращающий — *R*-(—)-бутанол-2 (см. гл. XIV.A.1).

Рацемический бутанол-2 получают присоединением воды к бутенам в присутствии кислот. Бутанол-2 применяют в качестве растворителя и в синтезе метилэтилкетона.

2-Метилпропанол-1 (изобутиловый спирт) — бесцветная жидкость со «спиртовым» запахом, умеренно растворим в воде (около 9% при 15 °С).

Образуется в качестве побочного продукта при производстве этанола сбраживанием углеводов. Его используют в качестве растворителя и как исходное сырье в органическом синтезе.

2-Метилпропанол-2 (*трет*-бутиловый спирт) представляет собой легкоплавкие бесцветные кристаллы с приятным запахом камфоры. С водой смешивается; образует азеотропную смесь, кипящую при 79,9 °С и содержащую 88,2 % *трет*-бутилового спирта.

Получают из 2-метилпропена присоединением воды в присутствии серной кислоты.

Трет-бутиловый спирт применяют в качестве хорошего растворителя в органическом синтезе и как исходное вещество для введения в органические соединения *трет*-бутильной группы.

Пентанол-1 (*н*-амиловый спирт) представляет собой бесцветную жидкость с характерным «сивушным» запахом, вызывающим кашель, мало растворимую в воде. Образуется в качестве побочного продукта при производстве этанола сбраживанием углеводов. Его используют для получения сложных эфиров (например, амилацетата), которые являются хорошими растворителями, некоторые имеют приятный запах.

3-Метилбутанол-1 (изоамиловый спирт) — бесцветная жидкость с «сивушным» запахом, вдыхание вызывает кашель. Образуется в качестве побочного продукта при производстве этанола сбраживанием углеводов. Синтетически изоамиловый, а также амиловый спирты могут быть получены в процессе оксосинтеза карбонилированием бутенов. Изоамиловый спирт используют для получения сложных эфиров, которые являются растворителями. Некоторые изоамиловые эфиры имеют приятный запах.

Б. АЛКЕНОЛЫ И АЛКИНОЛЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА

В основе названий алкенолов и алкинолов лежит наиболее длинная цепь углеродных атомов с двойными или тройными связями и гидроксильной группой в цепи. Например:

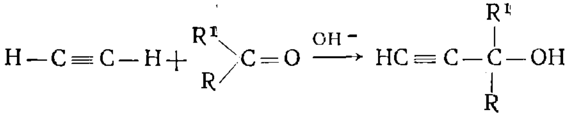
$$\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_2OH \qquad CH_3\overset{5}{}\overset{4}{C}H=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{3}{C}}}-\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_2OH \qquad H\overset{3}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_2OH$$

пропен-2-ол-1; аллиловый спирт — 3-метилпентен-3-ол-1 — пропин-2-ол-1, пропаргиловый спирт

Некоторые соединения имеют тривиальное название.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для получения алкенолов и алкинолов применяются такие же методы, как для получения алканолов. Некоторые алкинолы получают присоединением ацетилена к карбонильным соединениям (гл. IV.4.3):



Некоторые соединения встречаются в природных эфирных маслах.

Химические свойства алкенолов и алкинолов определяются наличием гидроксильной группы и двойных или тройных связей. Для этих соединений характерны обычные свойства алканолов, присутствие кратных связей не имеет принципиального значения. Однако надо помнить, что под действием сильных электрофильных реагентов в реакцию может вступать как гидроксильная группа, так и двойная или тройная связь. Двойные и тройные связи вступают в реакции присоединения, полимеризации и окисления.

3. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Аллиловый спирт является бесцветной жидкостью с острым запахом; т. кип. 96,9 °С, $d_4^{20}=0{,}852$. С водой смешивается; образует азеотропную смесь с т. кип. 88,9 °С, которая содержит 72,3% аллилового спирта.

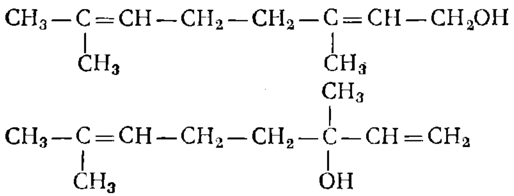
В промышленности получают из аллилхлорида:

$$CH_2=CHCH_2Cl \xrightarrow[150°C]{NaOH;\ H_2O} CH_2=CHCH_2OH$$

Аллиловый спирт используют в производстве синтетического глицерина и для получения аллиловых эфиров карбоновых кислот, которые способны полимеризоваться.

Пропаргиловый спирт представляет собой бесцветную жидкость с запахом герани; т. кип. 115 °С, $d_4^{20}=0{,}9715$. С водой смешивается; образует азеотропную смесь, кипящую при 97 °С и содержащую 45% пропаргилового спирта. Его получают из ацетилена и формальдегида. Используют в органическом синтезе.

Гераниол и **линалоол**

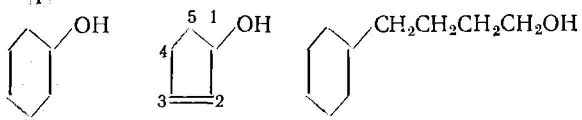


представляют собой бесцветные жидкости с запахом фиалок. Их получают из эфирных масел некоторых растений и используют в парфюмерной промышленности.

В. ЦИКЛОАЛКАНОЛЫ И ЦИКЛОАЛКЕНОЛЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА

Названия циклоалканолов и циклоалкенолов образуют по общим правилам. Если гидроксильная группа находится в длинной боковой цепи, то в основе названия лежит углеводородная цепь. Например:

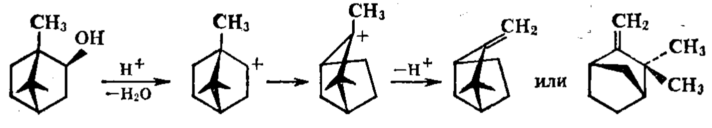


циклогексанол; циклопентен-2-ол-1; 4-циклогексилбутанол-1

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Циклоалканолы и циклоалкенолы могут быть получены обычными методами: гидролизом галогенпроизводных, присоединением воды к двойной связи, восстановлением карбонильных соединений. Некоторые соединения встречаются в природных продуктах. Для циклоалканолов и циклоалкенолов характерны обычные реакции гидроксильной группы и двойных связей.

Циклоалканолы при действии кислот претерпевают различные внутримолекулярные перегруппировки, что связано с перегруппировками карбокатионов. Подробно изучена перегруппировка борнеола в камфен в присутствии кислот (перегруппировка Вагнера — Меервейна):



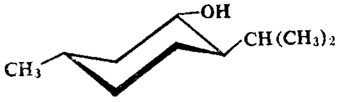
борнеол — камфен

3. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Циклогексанол представляет собой бесцветное гигроскопичное кристаллическое вещество с запахом камфоры; т. пл. 25 °С, т. кип. 161 °С, растворимость в воде около 4%.

Получают циклогексанол гидрированием фенола и окислением циклогексана.

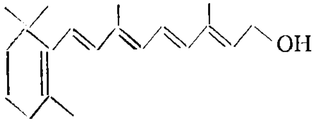
Применяют для синтеза мономеров, в частности капролактама, и в качестве растворителя.



Ментол (2-изопропил-5-метилциклогексанол) — бесцветное кристаллическое вещество с характерным мятным запахом; т. пл. 43 °С. Получают его из масла перечной мяты. Природный ментол оптически активен, левовращающий. Известны и другие стереоизомеры ментола.

Применяют ментол в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности.

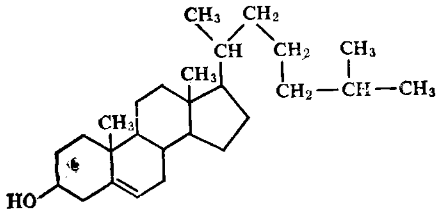
Ретинол (витамин A_1, 3,7-диметил-9-(2,6,6-триметил-1-циклогексенил)-нонатетраен-2,4,6,8-ол-1) — желтые кристаллы с т. пл. 64 °С:



Получают из печени морских рыб и животных. Известны также синтетические методы получения.

Витамин A_1 необходим для нормального роста человека и млекопитающих и играет важную роль в фоточувствительности сетчатки глаз. Применяют в медицине и животноводстве.

Холестерин — жемчужные пластинки с т. пл. 149 °С

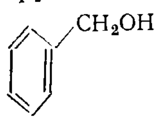


Впервые выделен из желчных камней. Содержится в тканях и крови животных и человека. Отложение холестерина и его производных на стенках кровеносных сосудов связано с заболеванием атеросклерозом.

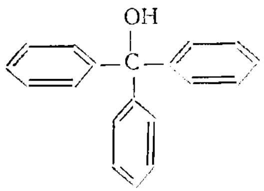
Г. АРИЛАЛКАНОЛЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА

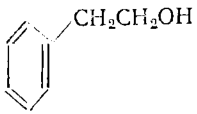
Название образуют по известным принципам, обычно арильные группы называют в качестве заместителей. Например:



бензиловый спирт



трифенилметанол

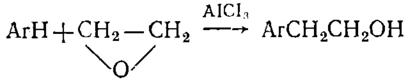


2-фенилэтанол-1

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Применяются обычные методы, например гидролиз галогенуглеводородов, металлорганический синтез, восстановление карбонильных соединений.

Алкилирование аренов этиленоксидом ведет к 2-арил-1-этанолам:



По своим химическим свойствам арилалканолы напоминают алканолы. Накопление арильных групп у одного углеродного атома при гидроксильной группе способствует образованию стабилизированных карбокатионов:

$$Ar-\underset{R}{\overset{Ar}{C}}-OH + H^+X^- \rightleftarrows Ar-\underset{R}{\overset{Ar}{C^+}}X^- + H_2O$$

3. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Бензиловый спирт — бесцветная жидкость с приятным запахом; т. кип. 205,8 °С.

Содержится в эфирных маслах некоторых растений. Синтетически получают из бензилхлорида. Используют в парфюмерии и лакокрасочной промышленности.

2-Фенилэтанол-1 — бесцветная жидкость с запахом роз, т. кип. 221 °С. Является составной частью розового масла. Синтетически получают из бензола и этиленоксида. Применяют в парфюмерии.

Трифенилметанол — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 162,5 °С, в воде не растворяется. Его получают из хлортрифенилметана или окислением трифенилметана. Используют для введения в органические соединения трифенилметильной группы (тритильной группы) и для получения трифенилметановых красителей.

Д. ДИОЛЫ

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Диолы являются производными углеводородов с двумя гидроксильными группами. Названия диолов образуют по известным правилам. Применяют также тривиальные названия. Диолы часто называют гликолями (табл. 32).

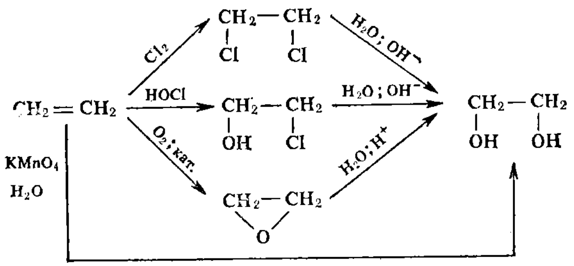
Важнейшие диолы рассмотрим раздельно, так как имеются определенные особенности у каждого диола.

Таблица 32. **Примеры номенклатуры диолов**

Структурная формула	Номенклатура ИЮПАК	Другие названия
$HOCH_2OH$	Метандиол	
$HOCH_2CH_2OH$	Этандиол-1,2	Гликоль, этиленгликоль
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	Бутандиол-1,4	1,4-Бутиленгликоль
$CH_3-C(CH_3)(OH)-C(CH_3)(OH)-CH_3$	2,3-Диметилбутандиол-2,3	Пинакон
$HOCH_2CH=CHCH_2OH$	Бутен-2-диол-1,4	
$HOCH_2C\equiv CCH_2OH$	Бутин-2-диол-1,4	

2. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Гликоль (этандиол-1,2). Исходным веществом для получения гликоля является этилен. Ниже схематически показаны возможные пути получения гликоля:



Гликоль — бесцветная, умеренно вязкая жидкость сладкого вкуса, кипит при 197,6 °C, имеет плотность $d_4^{20} = 1,113$. С водой смешивается; безводный гликоль гигроскопичен.

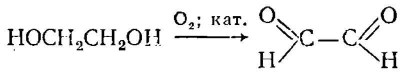
Реакции гликоля в основном аналогичны реакциям алканолов с тем отличием, что в молекуле гликоля имеются две гидроксильные группы и превращения осуществляются в одной или в обеих группах.

Так можно получить алканоляты (гликоляты). Образование моноалканолята частично происходит уже в водном растворе щелочи, так как в результате электроноакцепторного эффекта (—*I*) второй гидроксильной группы гликоль является относительно более сильной кислотой, чем этанол:

$$HOCH_2CH_2OH + :Sol \rightleftarrows HOCH_2CH_2O^- + HSol^- \quad (pK_a = 15,1)$$

Обычно гликоляты получают взаимодействием металла (Na, K, Mg, Al) с безводным гликолем.

Гликоль легко окисляется различными неорганическими окислителями. Конечными продуктами являются CO_2 и H_2O, но в отдельных случаях можно выделить промежуточные продукты, например гликолевую кислоту, щавелевую кислоту. Известен метод каталитического окисления гликоля до глиоксаля:



Специфическими окислителями 1,2-диолов являются $Pb(OOCCH_3)_4$ и периодаты $M^+IO_4^-$, которые разрывают связь C—C и образуют карбонильные соединения (см. ниже — Пинаконы).

Гидроксильные группы могут быть замещены атомами галогена, например бромом:

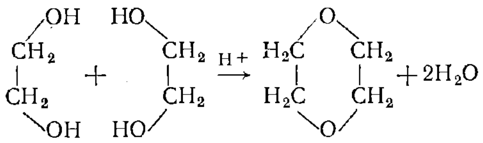
$$HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} HOCH_2CH_2Br \xrightarrow{HBr} BrCH_2CH_2Br$$

Простые эфиры гликоля легко образуются при взаимодействии с алканолами в присутствии сильной кислоты:

$$HOCH_2CH_2OH + CH_3OH \xrightarrow{H^+} \underset{\text{2-метоксиэтанол}}{HOCH_2CH_2OCH_3} + H_2O$$

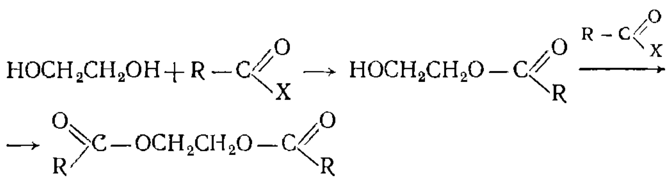
$$HOCH_2CH_2OCH_3 + CH_3OH \xrightarrow{H^+} \underset{\text{1,2-диметоксиэтан}}{CH_3OCH_2CH_2OCH_3} + H_2O$$

При нагревании с кислотами гликоль образует циклический эфир — диоксан:



При действии сильных кислот происходит перегруппировка 1,2-диолов с образованием карбонильных соединений (примеры см. ниже).

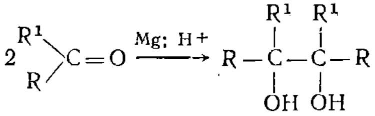
С органическими кислотами или их производными (ацилхлоридами, сложными эфирами) гликоль образует сложные эфиры:



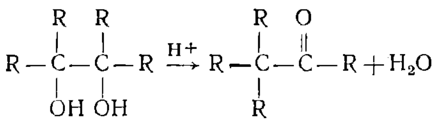
С дикарбоновыми кислотами или их производными он образует высокомолекулярные соединения (полиэфиры).

Гликоль получают в промышленности в больших масштабах и используют главным образом для получения полимеров (полиэфир лавсан и др., см. гл. XXXIII.В.4). Большие количества гликоля используют для получения растворителей (простые эфиры гликоля, диоксан). Смеси гликоля с водой имеют низкую температуру замерзания (до —75 °C), поэтому их применяют для охлаждения автомобильных и тракторных двигателей (антифризы).

Пинаконы. Пинаконами обычно называют диолы, у которых рядом находятся две гидроксильные группы у третичных углеродных атомов. Их получают восстановлением кетонов металлами (Mg, Al, Zn, Na):

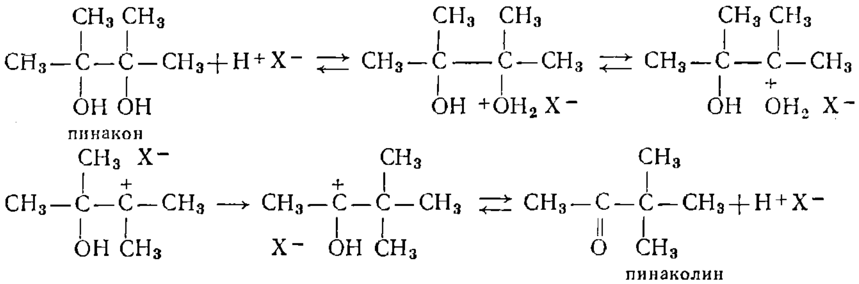


Пинаконам свойственны все реакции гликолей. Кроме того, при действии сильных кислот пинаконы претерпевают перегруппировку в кетоны:



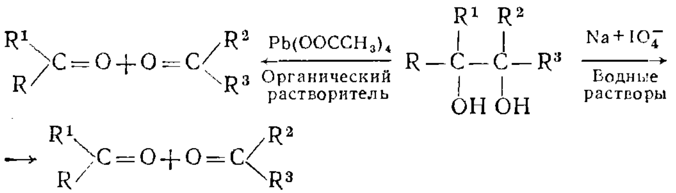
Эту реакцию называют *пинаколиновой перегруппировкой*, так как впервые полученный этой реакцией кетон $R=CH_3$ был назван *пинаколином*.

Пинаколиновая перегруппировка является типичной реакцией перегруппировки карбокатионов, которые образуются при протонировании пинаконов:

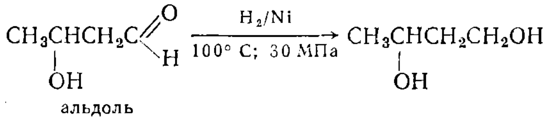


Пинаколиновую перегруппировку могут претерпевать также другие 1,2-диолы, которые содержат не только третичные, но и вторичные и первичные OH-группы. Легче алкильной группы мигрирует водородный атом.

При окислении тетраацетатом свинца и периодатами *(реакция Малапрада)* разрывается связь C—C:



Бутандиол-1,3 получают гидрированием альдоля:



Бутандиол-1,3 — бесцветная жидкость, т. кип. 207,5 °С, $d_{20}^{20}=1{,}0059$ (для рацемата). Бутандиол-1,3 — хиральное соединение, известны (+) и (—)-изомеры и оптически неактивный рацемат.

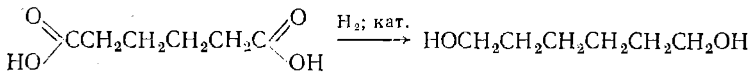
Бутандиол-1,3 применяют в промышленности для получения полиэфиров и бутадиена-1,3. Бутадиен получают дегидратацией бутандиола над фосфатным катализатором (см. гл. III.Б.1).

Бутандиол-1,4 получают гидрированием ненасыщенных гликолей, например:

$$HOCH_2C\equiv CCH_2OH \xrightarrow[70-150^\circ\ C;\ 20-30\ МПа]{H_2/Ni,\ Cu} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

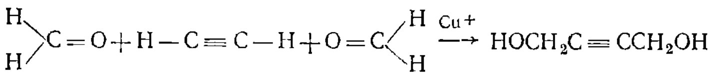
Это бесцветное вещество (т. пл. 20,9 °С, т. кип. 203 °С). Его широко используют в промышленности в качестве мономера для получения полимеров и в качестве исходного сырья для органического синтеза (см. с. 132, 506, 644).

Гександиол-1,6 в промышленности получают гидрированием адипиновой кислоты:



Гександиол-1,6 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 42 °С и т. кип. 250 °С), хорошо растворим в воде. Широко применяют в полимерной промышленности для получения полиэфиров (с. 580) и полиуретанов (с. 644).

Бутин-2-диол-1,4 получают из ацетилена и формальдегида в присутствии ацетиленида меди под давлением:



Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 58 °С, хорошо растворим в воде.

Бутин-2-диол-1,4 применяют в промышленном органическом синтезе для получения мономеров.

Е. ТРИОЛЫ И ПОЛИОЛЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА

Триолы и полиолы являются производными углеводородов с тремя или более гидроксильными группами. Их названия образуют по общим правилам. Применяются также некоторые тривиальные на-

звания. Например:

$HOCH_2\underset{|}{C}HCH_2OH$ (OH при C-2) — пропантриол-1,2,3 (глицерин)

$HOCH_2CH-CHCH_2OH$ (OH, OH при C-2 и C-3) — бутантетраол-1,2,3,4

2. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Глицерин. Впервые глицерин был получен К. Шееле в 1779 г. при обработке жиров щелочью в присутствии оксида свинца. Жиры являются сложными эфирами алкановых кислот C_{16}—C_{18} (высших жирных кислот) и глицерина. В присутствии щелочи происходит гидролиз сложного эфира: в осадок выделяются свинцовые соли алкановых кислот, а в водном растворе остается глицерин.

В настоящее время в промышленности часть глицерина получают из жиров, а бóльшую часть — синтетически из аллилхлорида или аллилового спирта:

$$CH_2=CHCH_2Cl \xrightarrow{HOCl} ClCH_2CH(OH)CH_2Cl$$

$$CH_2=CHCH_2Cl \xrightarrow{H_2O;\ OH^-} CH_2=CHCH_2OH \xrightarrow[60-70^\circ C]{H_2O_2;\ H_2O} HOCH_2CH(OH)CH_2OH$$

$$ClCH_2CH(OH)CH_2Cl \xrightarrow{H_2O;\ OH^-} HOCH_2CH(OH)CH_2OH$$

Глицерин — очень вязкая жидкость со сладким вкусом; т. пл. 17,9 °С, т. кип. 290 °С. Глицерин кристаллизуется очень трудно, образуя переохлажденную жидкость. При температуре кипения глицерин постепенно разлагается, поэтому его перегоняют в вакууме. Смешивается с водой. Безводный глицерин гигроскопичен.

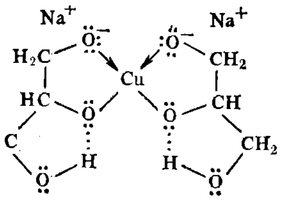
Глицерину присущи все характерные реакции алканолов. Однако следует заметить, что одновременное присутствие в молекуле глицерина трех гидроксильных групп влияет на его реакционную способность и, кроме этого, позволяет получить три ряда производных.

В щелочном водном растворе легко образуются моноалканоляты (моноглицераты). Глицерин по кислотности превышает гликоль. Предполагается, что ионизируется средняя гидроксильная группа (влияние индуктивного эффекта двух соседних кислородных атомов):

$$HOCH_2CH(OH)CH_2OH + H_2O \rightleftarrows HOCH_2CH(O^-)CH_2OH + H_3O^+$$

$pK_a \approx 14$

Очень легко образуются глицераты тяжелых металлов, например глицерат меди (II), в которых ион металла связан в виде внутреннего комплекса, поэтому гидроксид металла щелочью не осаждается.



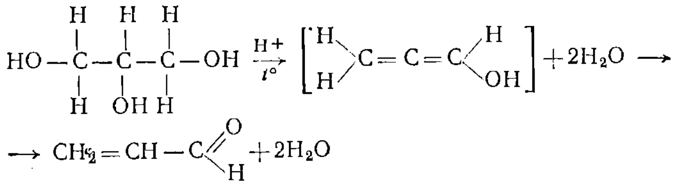
глицерат меди (II)

При окислении глицерина образуется целый ряд продуктов. При мягком окислении образуется смесь дигидроксиацетона и глицеринальдегида (см. с. 500).

Большое практическое значение имеют сложные эфиры глицерина. При взаимодействии со смесью азотной и серной кислот образуется эфир азотной кислоты — тринитрат глицерина («нитроглицерин»), который является взрывчатым веществом и в то же время применяется как лекарственный препарат (гл. XVII.В).

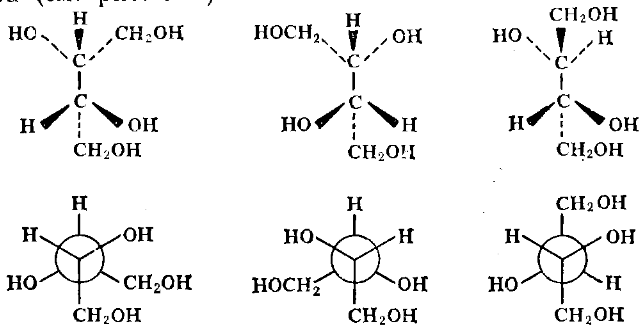
С органическими кислотами и их производными получаются сложные эфиры глицерина. На основе дикарбоновых кислот и их ангидридов получают полимеры — *полиэфиры*.

При нагревании глицерина до высокой температуры в присутствии слабокислых катализаторов происходит своеобразное отщепление двух молекул воды и образуется ненасыщенный альдегид *акролеин* — вещество с острым раздражающим запахом:



Глицерин применяется для производства взрывчатых веществ (нитроглицерин, динамит) и синтетических высокомолекулярных соединений (полиэфиры, алкидные смолы). В меньших количествах он применяется в качестве мягчителя в текстильной и кожевенной промышленности и как составная часть косметических препаратов.

Бутантетраол $HOCH_2\overset{*}{C}H(OH)\overset{*}{C}H(OH)CH_2OH$ называется *эритритом*. Молекула эритрита содержит два асимметрических углеродных атома с одинаковым набором заместителей, имеется три стереоизомера (см. рис. 227):

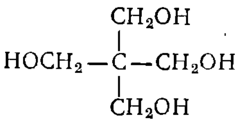


R,R-(−)-эритрит S,S-(+)-эритрит мезоэритрит

Для определения *R*- или *S*-конфигурации группы следует располагать в порядке падения старшинства: OH, $CH(OH)CH_2OH$, CH_2OH.

Эритриты встречаются в природных растительных продуктах.

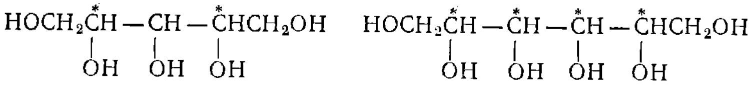
Пентаэритрит (2,2-бис-гидроксиметилпропандиол-1,3) получают реакцией формальдегида с ацетальдегидом:



Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 263,5 °C; растворим в воде. Пентаэритриту свойственны все реакции алканолов, кроме реакций отщепления.

Его применяют в промышленности для получения полиэфиров и взрывчатых веществ (тетранитрат пентаэритрита).

Пентаолы и гексаолы. Эти соединения обычно называют пентитами и гекситами:



Пентиты содержат два асимметрических атома углерода — C^2 и C^4, третий атом имеет одинаковые заместители $CH(OH)CH_2OH$, известны четыре стереоизомера.

Гекситы содержат четыре асимметрических атома углерода, но число стереоизомеров меньше 16 и равно 10 благодаря особенностям строения молекулы. Благодаря наличию одинаковых заместителей у C^2 и C^3, и, соответственно, у C^5 и C^4 молекулы некоторых стереоизомеров имеют плоскость симметрии, находящуюся между атомами C^3 и C^4.

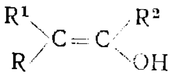
Пентиты и гекситы содержатся в ряде растений. Они имеют сладкий вкус. Синтетически их получают восстановлением моносахаридов (с. 507, 511). Пентиты и гекситы применяют для получения полимеров, пластификаторов, поверхностно-активных веществ, а также в пищевой промышленности.

Глава XV

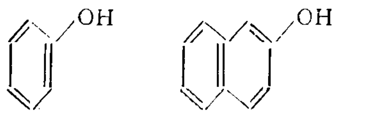
ГИДРОКСИЛПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ СО СВЯЗЬЮ C(sp^2)—OH

В группу гидроксилпроизводных углеводородов со связью C(sp^2)—OH входят:

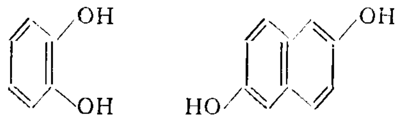
а) енолы



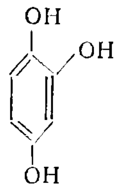
б) фенолы, нафтолы и другие аренолы (гидроксиарены)



в) арендиолы (дигидроксиарены, двухатомные фенолы)



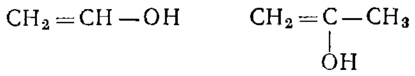
г) арентриолы (тригидроксиарены, трехатомные фенолы)



А. ЕНОЛЫ

1. НОМЕНКЛАТУРА

Названия енолов образуют из названия алкена и суффикса *-ол*. Например:

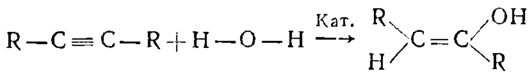


этенол (винилорый спирт) — пропен-1-ол-2

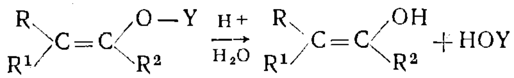
Атомы углерода в молекуле нумеруют таким образом, чтобы гидроксильная группа имела наименьший номер.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Енолы образуются в реакциях присоединения воды к алкинам:

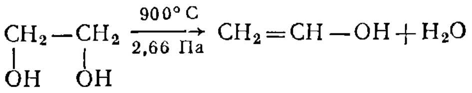


Эта реакция подробно рассмотрена в гл. IV. Кроме того, енолы могут образоваться при кислотном гидролизе сложных эфиров енолов:

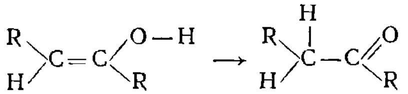


Енолы образуются также в реакциях фотохимического или термического расщепления веществ, например при термическом

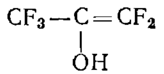
отщеплении воды от гликоля:



Уже давно было замечено (*правило Эльтекова — Эрленмейера*), что енолы не удается выделить из реакционной смеси, так как они перегруппировываются в карбонильные соединения:



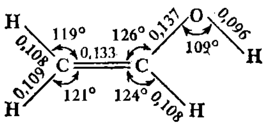
Однако в отдельных случаях спектроскопическими методами удается уловить присутствие енола в реакционной среде и измерить скорость превращения его в карбонильное соединение. Время жизни (время полупревращения) енолов колеблется от 10 с до 30 мин в зависимости от растворителя, температуры и структуры енола. Получено также несколько стабильных енолов, например:



пентафторпропен-1-ол-2

3. СТРОЕНИЕ

Методом микроволновой спектроскопии удалось оценить длины связей в молекуле этенола (винилового спирта):

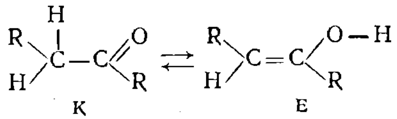


Связи C=C и C—H и O—H имеют обычную длину, характерную для алкенов и алканолов. Связь C—O укорочена.

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕНОЛОВ. ТАУТОМЕРИЯ ЕНОЛОВ И КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Енолы и соответствующие карбонильные соединения фактически являются изомерами, которые различаются между собой расположением водородного атома и двойной связи. Переход енола в карбонильное соединение происходит миграцией водородного атома, обычно в виде протона. Но в то же время принципиально возможен переход карбонильного соединения в соответствующий енол (*енолизация*). Так получается система изомеров, переходящих друг в друга при миграции протона. Такое явление называется *динамической изомерией* или *таутомерией*.

Таутомерную систему карбонильное соединение ⇄ енол (K⇄E) характеризуют константой таутомерного равновесия $K_т$ или иногда процентным содержанием енола:



$(K_т = [E]/[K])$

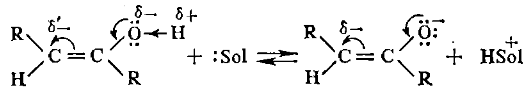
В зависимости от структуры и растворителя $K_т = 10^{-4}$—10^{-8}, т. е. содержание енола от 10^{-2} до 10^{-6}%. Необходимо подчеркнуть, что эти данные относятся к системам, которые достигли *термодинамического равновесия*.

Во многих реакциях образуются енолы в значительно бóльших концентрациях и равновесие с карбонильным соединением устанавливается медленно.

Положение равновесия определяется сравнительной термодинамической стабильностью енола и карбонильного соединения, т. е. теплотой образования соединений. Обычно карбонильные соединения термодинамически более стабильны по сравнению с енолами.

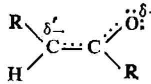
Таутомерные превращения енол ⇄ карбонильное соединение происходят с переносом протона (*прототропия*), при этом промежуточно образуется анион.

Енолы, подобно алканолам, являются слабыми OH-кислотами, при этом кислотность енолов больше, чем алканолов, вследствие эффекта сопряжения неподеленных электронных пар кислородного атома с π-электронами двойной связи:



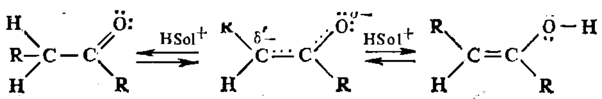
Образуется енолят-ион, который в отличие от обычного алкоксидного иона обладает сопряженной системой — неподеленная электронная пара кислородного атома и π-связь C=C. Группа —ÖH и тем более —Ö:⁻ действуют как сильные электронодоноры.

Енолят-ион является сопряженным ионом, заряд в нем делокализован между кислородным и углеродным атомами:



$(\delta + \delta' = 1)$

Енолят-ион имеет два реакционных центра (амбидентный, или амбифункциональный, ион). Протон к енолят-иону может присоединяться в двух положениях — к атому кислорода или к атому углерода:



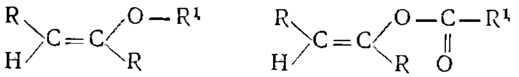
Константы кислотности енолов — величина порядка 11—12 (для алканолов $pK_a \approx 15—19$). Следовательно, енол сравнительно легко диссоциирует, особенно в полярных растворителях, и образует сопряженный анион, который может присоединять протон к углеродному атому с образованием карбонильного соединения — кислоты другого типа (СН-кислоты). Константы ионизации карбонильных соединений по связи С—Н оцениваются в единицах $pK_a \approx 16—20$.

Система енол ⇄ карбонильное соединение является равновесной системой, состоящей из сравнительно сильной ОН-кислоты и слабой СН-кислоты, константы ионизации их в единицах pK отличаются на 5—8 порядков. Обе кислоты при ионизации образуют один и тот же анион — амбидентный енолят-ион.

В равновесной смеси всегда больше того таутомера, у которого меньше кислотность. Чем больше разница в константах ионизации, тем больше равновесие сдвинуто в сторону большего содержания менее кислого таутомера, в данном случае карбонильного соединения. Известна взаимосвязь между константами ионизации карбонильного соединения (K_K) и енола (K_E) и константой таутомерного равновесия ($K_т$):

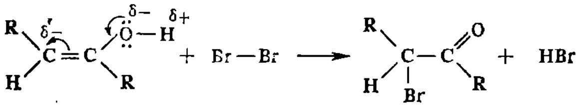
$$pK_т = pK_K - pK_E.$$

Производные енолов — простые и сложные эфиры (с. 341, 578) — не содержат подвижного водородного атома и в обычных условиях они не перегруппировываются в производные карбонильных соединений:



енольные эфиры

Так как енолы содержат сильнополяризованную двойную связь с электронодонорным заместителем, они реагируют с электрофильными реагентами, например с бромом:



Эти реакции более подробно рассмотрены в химических свойствах карбонильных соединений (гл. XXVII.А.3).

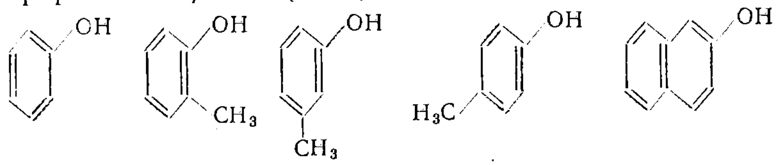
При рассмотрении енолов надо помнить, что енолы в чистом виде могут быть получены в крайне редких и специальных условиях. Обычно они присутствуют в малом количестве в альдегидах и кетонах как таутомерная форма. Стабильные енолы характерны для β-дикарбонильных соединений (гл. XXVIII.Б).

Б. ФЕНОЛЫ

Фенолы (аренолы) являются гидроксильными производными аренов, содержащих гидроксильную группу у углеродного атома цикла.

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Названия фенолов образуют от названий соответствующих аренов, а наличие гидроксильной группы обозначают суффиксом *-ол*. Нумерацию начинают от углеродного атома при гидроксильной группе. Многие фенолы сохраняют тривиальные названия. Иногда в сложных соединениях наличие гидроксильной группы обозначают префиксом *гидрокси-* (*окси-*). Например:

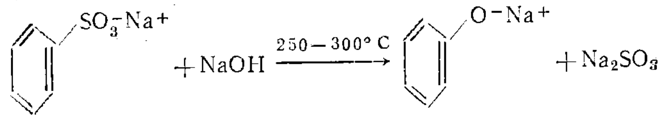


фенол (гидроксибензол) | *о-*, *м-*, *п-* крезолы (метилфенолы) | нафтол-2 (β-нафтол)

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Фенол и его гомологи получают из продуктов коксования каменного угля (каменноугольной смолы и подсмольной воды), а также синтетически.

1. Реакции нуклеофильного замещения углеродного атома цикла. а) При сплавлении солей аренсульфоновых кислот со щелочью получаются феноляты и сульфиты (гл. XVIII.3):

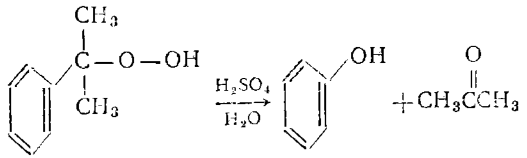


б) Нуклеофильное замещение атома хлора в хлорбензоле на гидроксильную группу осуществляется в жестких условиях (гл. VIII.4.1).

в) При нагревании арендиазониевых солей в водных растворах выделяется азот и получаются аренолы (гл. XXV.А.3):

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]X^- + H_2O \longrightarrow Ar-OH + N_2 + HX$$

г) Кумольный метод. В 1942 г. Р. Ю. Удрис и П. Г. Сергеев нашли, что при расщеплении гидропероксида кумола (изопропилбензола) в присутствии серной кислоты образуются фенол и ацетон:



Такие реакции с внутримолекулярной перегруппировкой характерны для органических пероксидов и рассмотрены в гл. XVII.Г.

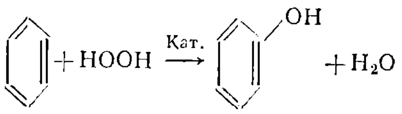
Метод Удриса — Сергеева можно использовать также для получения гомологов фенола и других аренолов:

$$Ar-H \xrightarrow[H^+]{CH_2=CH-CH_3} Ar-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-H \xrightarrow[Кат.]{O_2} Ar-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OOH \xrightarrow{H^+}$$

$$\longrightarrow ArOH + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

Аналогичные реакции разработали также Х. Хок и С. Ланг в 1944 г.

д) Прямое гидроксилирование. Известны методы прямого введения гидроксильной группы вместо атома водорода при действии пероксида водорода в присутствии катализатора:

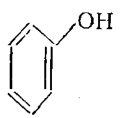
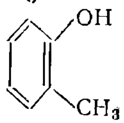
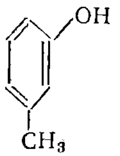
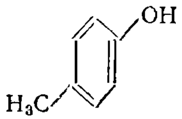


Катализаторами служат соли металлов, например Fe(II), Cu(II), Ti(III).

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА СВЯЗЕЙ

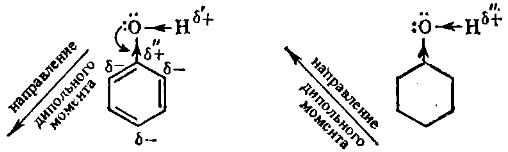
Фенолы являются бесцветными жидкими или кристаллическими веществами (табл. 33) с очень своеобразным, сильным и устойчивым

Таблица 33. **Физические константы некоторых фенолов**

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
	41,0	182	1,072	1,5425 (40 °C)
	30,0	191	1,0465	1,5453
	11,0	203	1,034	1,5398
	36,0	202	1,035	1,5395

запахом («карбольный» запах). В воде растворимы мало. При хранении на воздухе постепенно темнеют (окисление).

Полярность и электронодонорные свойства. Фенол и его гомологи являются полярными соединениями, их дипольные моменты порядка $5\cdot10^{-30}$—$5,3\cdot10^{-30}$ Кл·м (1,5—1,6 D). При этом дипольный момент в отличие от алканолов и циклоалканолов направлен в сторону бензольного кольца. Это связано с взаимодействием неподеленной электронной пары кислородного атома с π-электронной системой бензола, кислородный атом выступает в качестве электронодонора. $+M$-эффект кислородного атома в этом случае преобладает над электронооттягивающим эффектом ($-I$-эффектом) по системе σ-связей:



Образование такой сопряженной системы увеличивает электронодонорные свойства соединений. Энергия ионизации фенола равна 8,5—8,6 эВ, что ниже ЭИ бензола, толуола и алканолов.

Результаты расчетов по методу МО молекулы фенола. В π-электронную систему фенола входит восемь электронов — шесть из бензольного цикла и два от атома кислорода. Результаты расчета по методу МО Хюккеля (рис. 86) свидетельствуют, что увеличивается плотность электронов на углеродных атомах в *о*- и *п*-положениях бензольного цикла и уменьшается на кислородном атоме. Лучше всего это видно при использовании эффективных зарядов $n-q$, где n равно числу электронов, участвующих в сопряженной системе (для атомов углерода $n=1$, для кислорода $n=2$).

В фенолах связь С—О не является больше чистой σ-связью, а приобретает некоторую π-электронную плотность. Энергия высшей занятой молекуляр-

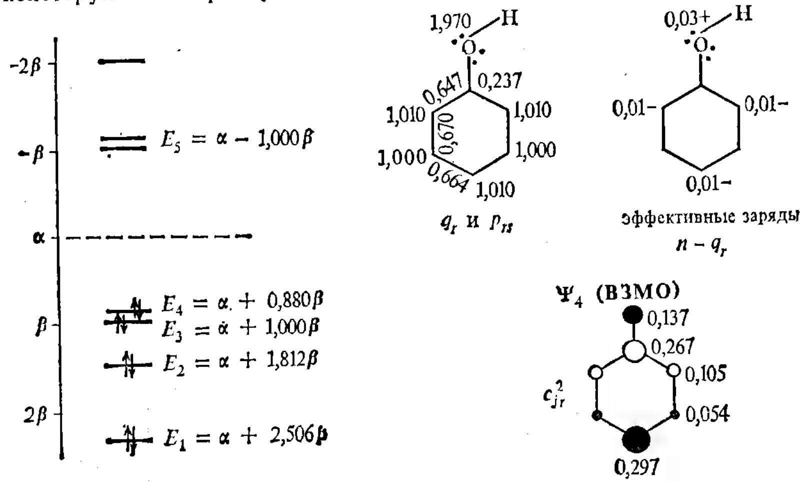


Рис. 86. Значения энергии МО, одноэлектронные плотности ВЗМО, плотность π-электронов, порядки π-связей и эффективные заряды π-электронной системы фенола

ной орбитали (ВЗМО) по сравнению с бензолом повышается, что согласуется с уменьшением потенциала ионизации. Локализация электронов в ВЗМО свидетельствует о повышенной реакционной способности *о*- и *п*-положений при взаимодействии с электрофильными реагентами.

Спектры поглощения. π-Электронная система фенола легче возбуждается, чем система бензола, что выражается в сдвиге максимумов поглощения в сторону более длинных волн, т. е. меньших энергий (батохромный сдвиг) (табл. 34).

В инфракрасных спектрах характерно поглощение группы OH в интервале 3200—3600 $см^{-1}$ в зависимости от растворителя и концентрации вещества.

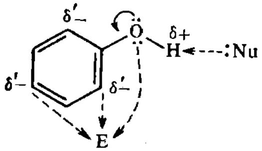
Таблица 34. **Характерное поглощение в электронных спектрах бензола и фенола в растворе гексана**

Соединение	Максимум поглощения, нм	Интенсивность ε
Бензол	~200 ~260 (центр тонкой структуры)	8000 ~230
Фенол	210 ~275 (центр тонкой структуры)	6200 ~2000

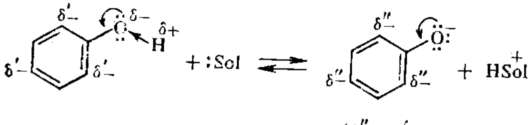
В спектрах ПМР сигнал протона группы OH наблюдается при $\delta=9{,}0\ldots9{,}3$ (раствор в диметилсульфоксиде) и при $\delta=4{,}5\ldots7{,}5$ (раствор в CCl_4), значение δ зависит от концентрации вещества.

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При рассмотрении химических свойств фенолов целесообразно найти общее и различие с химическими свойствами алканолов и енолов. Часть реакций определяется присутствием полярной группы OH. В основном это реакции с сохранением атома кислорода в молекуле. Но реакции с отщеплением атома кислорода от бензольного цикла практически трудно осуществимы и поэтому малоизвестны. В то же время для фенолов характерны реакции в бензольном кольце при взаимодействии с различными электрофильными реагентами. Особенно легко такие реакции проходят с фенолят-ионом.



1. Кислотность и реакции с участием атома кислорода. Фенолы являются слабыми OH-кислотами, но значительно более сильными по сравнению с алканолами. Это определяется двумя факторами: большей полярностью связи O—H и образованием сопряженного фенолят-иона, в котором отрицательный заряд значительно делокализован:



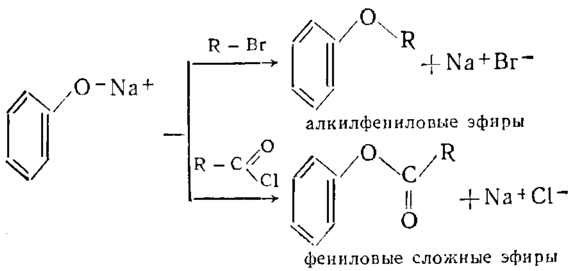
($\delta'' \gg \delta'$)

Константы кислотности pK_a для фенола и его гомологов равны 9,9—10,4 (для водных растворов).

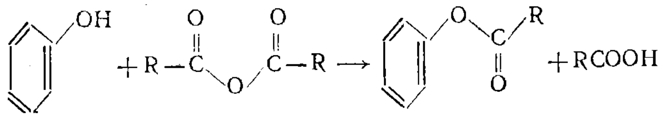
В водных растворах щелочей фенолы образуют феноляты. В фенолят-ионе плотность электронов на углеродных атомах в *о*- и *п*-положениях значительно больше, чем в феноле.

Фенолы имеют очень характерную цветную реакцию: в водных растворах с $FeCl_3$ они дают красно-фиолетовое окрашивание, которое исчезает после прибавления сильной кислоты или этанола. Предполагают, что окраска связана с образованием комплексных фенолятов с участием иона Fe(III).

Феноляты легко алкилируются и ацилируются у кислородного атома:

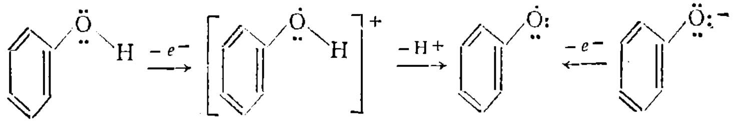


Ацилированию подвергаются также фенолы, обычно при взаимодействии с ангидридами карбоновых кислот или ацилхлоридами:



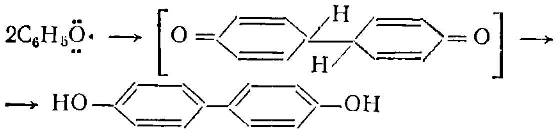
Ацилирование карбоновыми кислотами в присутствии серной кислоты, что очень характерно для алканолов, в случае фенолов идет медленно, что связано со значительным уменьшением плотности электронов на кислородном атоме вследствие сопряжения.

2. Окисление. Фенолы способны окисляться сравнительно легко, при отрыве электрона образуется катион-радикал, который ионизируется на свободный *феноксильный радикал* и протон. Очено легко феноксильные радикалы образуются при окислении фенолят-ионов:



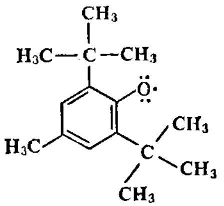
Феноксилы представляют собой свободные радикалы с сопряженной системой π-электронов, в которых неспаренный электрон значительно делокализован. Но плотность неспаренного электрона на отдельных атомах достаточно большая, чтобы протекали дальней-

шие реакции (димеризация, олигомеризация):



4,4'-дигидроксибифенил

Стабильность феноксилов увеличивается при введении заместителей, особенно объемистых в *о*- и *п*-положениях. Например, 4-метил-2,6-бис-*трет*-бутилфенол (ионол) образует устойчивый феноксильный радикал, который может быть получен в кристаллическом состоянии:

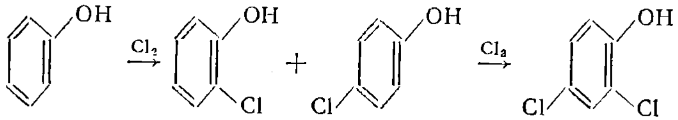


Объемистые заместители в значительной степени мешают реакциям димеризации и другим превращениям.

3. Реакции с электрофильными реагентами. Фенолы взаимодействуют с электрофильными реагентами значительно легче, чем бензол, толуол, кислоты, что соответствует их энергиям ионизации. Местом атаки электрофильного реагента является бензольное кольцо с легкополяризуемой π-электронной системой (механизм реакции см. с. 186).

Реакции рассмотрены в такой последовательности: взаимодействие с галогенами, с N-электрофилами, S-электрофилами, С-электрофилами.

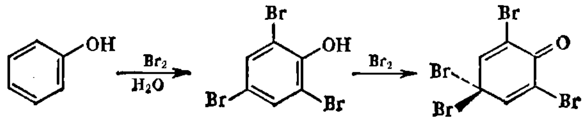
а) Легко происходит г а л о г е н и р о в а н и е, которое не требует катализатора:



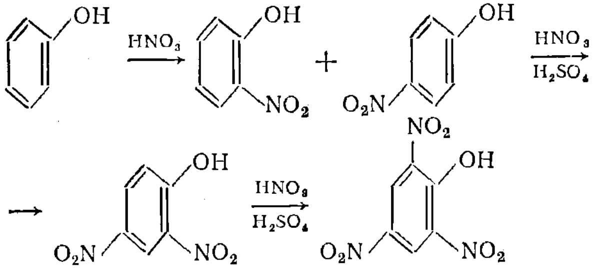
о-хлорфенол *п*-хлорфенол 2,4-дихлорфенол

Конечным продуктом хлорирования может быть пентахлорфенол.

Особенно легко происходит б р о м и р о в а н и е в разбавленных водных растворах — сразу образуется 2,4,6-трибромфенол. Предполагается, что активно бромируется фенолят-ион. В избытке брома образуется конечный продукт бромирования — 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиенон:

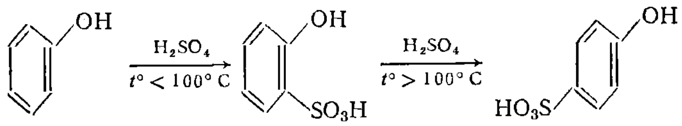


б) При н и т р о в а н и и фенола получаются нитрофенолы. Конечным продуктом нитрования является тринитрофенол (пикриновая кислота):

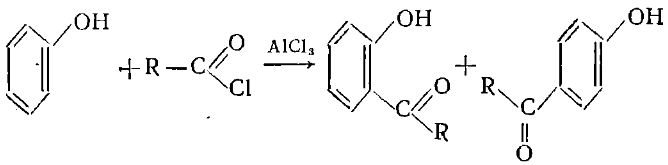


в) Известны реакции н и т р о з и р о в а н и я (с. 387), а з о с о ч е т а н и я (с. 425).

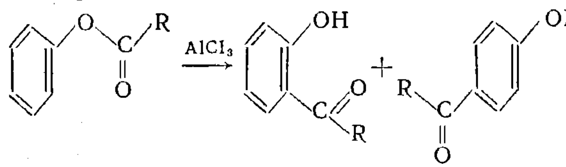
г) С у л ь ф и р о в а н и е фенола ведет к фенолсульфоновым кислотам. Соотношение *о*- и *п*-изомеров определяется температурой реакции. *о*-Изомер при температурах выше 100 °С перегруппировывается в *п*-изомер:



д) Легко провести а ц и л и р о в а н и е фенолов при действии ацилхлоридов или ангидридов кислот в присутствии кислот Льюиса, например $AlCl_3$:



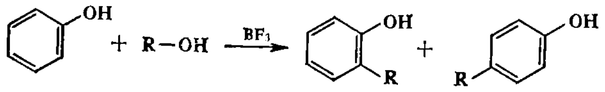
Аналогичные ацилфенолы могут быть получены перегруппировкой сложных эфиров фенолов под действием $AlCl_3$ (перегруппировка Фриса):

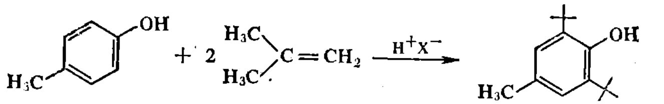


Предполагается, что под действием $AlCl_3$ сложный эфир расщепляется до фенолята алюминия и комплекса ацилхлорида RCOCl с $AlCl_3$ (с. 568). Затем следует ацилирование.

е) Широко применяются реакции а л к и л и р о в а н и я фенолов. Наиболее часто для алкилирования используют алканолы и алкены в присутствии протонных кислот (H_2SO_4, H_3PO_4) или кислот

Льюиса (BF_3):





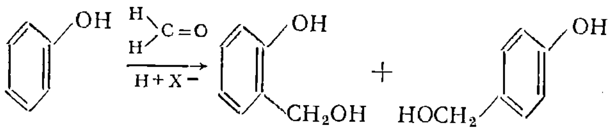
Кислоты при взаимодействии с алканолами и алкенами генерируют карбокатионы, которые являются электрофильными частицами в реакциях алкилирования:

$$R-\ddot{O}H + BF_3 \rightleftarrows R-\overset{+}{O}\langle^{H}_{\bar{B}F_3} \rightleftarrows R^+[BF_3OH]^-$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle C=CH_2 + H^+X^- \rightleftarrows \left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle\overset{+}{C}-CH_3\right]X^-$$

Фенолы являются столь активными компонентами в электрофильных реакциях замещения, что вступают во взаимодействие с весьма слабыми электрофилами — альдегидами и кетонами — в присутствии кислот или оснований.

Наиболее легко реагирует формальдегид. Если реакцию проводить в мягких условиях, удается выделить гидроксиметилфенолы:

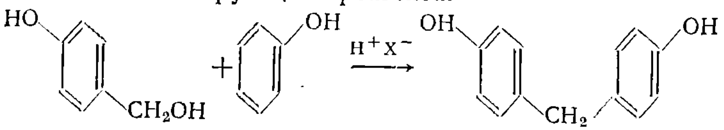


о-гидроксиметилфенол *п*-гидроксиметилфенол

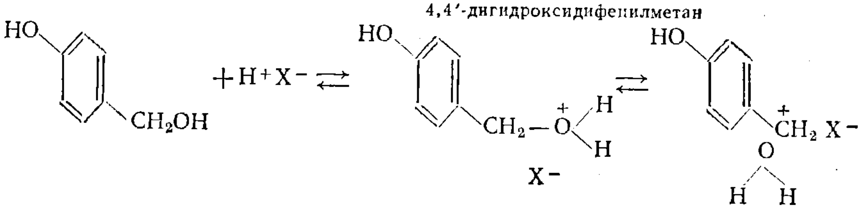
В этой реакции электрофильным реагентом является гидроксиметил-катион, который образуется при протонировании формальдегида:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle C=\ddot{O} + H^+X^- \rightleftarrows \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle\overset{+}{C}-\ddot{O}\langle H \quad X^-$$

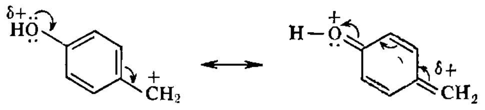
Гидроксиметилфенолы в присутствии кислот могут выступать в качестве алкилирующего реагента:



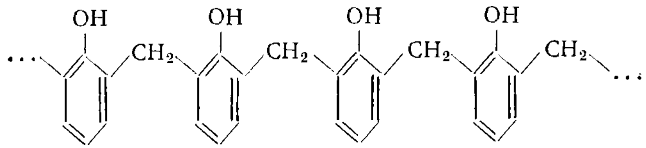
4,4′-дигидроксидифенилметан



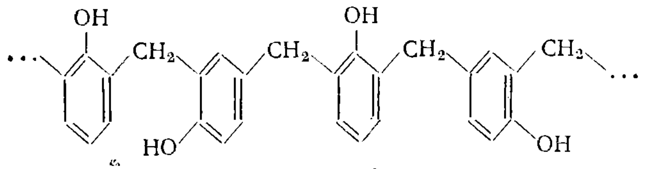
п-Гидроксифенилметил-катион является весьма стабилизированным карбокатионом вследствие электронодонорного действия гидроксифенильной группы. Наиболее просто это можно изобразить при помощи резонансных структур:



В более жестких условиях фенол с формальдегидом образует высокомолекулярные продукты поликонденсации — фенолформальдегидные смолы:



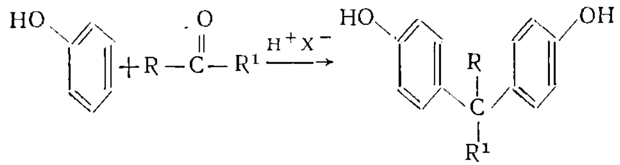
регулярная цепь



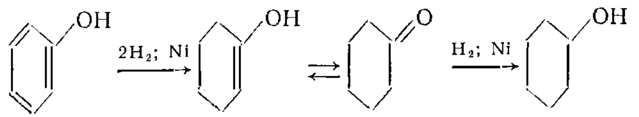
нерегулярная цепь

Возможна также дальнейшая поликонденсация с образованием CH_2-мостиков между отдельными цепями. Так образуется сетчатая структура полимера.

В реакции с кетонами фенол образует производные дифенилметана:



4. Гидрирование. При каталитическом гидрировании фенола получается циклогексанол. В качестве промежуточного продукта образуется циклогексанон:



Все рассмотренные выше превращения фенолов свидетельствуют о том, что наибольшее число реакций проходит в бензольном кольце, которое активировано электронодонорным действием гидроксильной группы. Гидроксильная группа только придает этим соедине-

ниям слабокислые свойства и способность образовывать простые и сложные эфиры. В этом заключается принципиальное отличие аренолов от алканолов и некоторое подобие енолам.

5. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Фенол производится в больших количествах: мировая продукция его достигает 1,5—2 млн. т в год. Из получаемого количества 90% является синтетическим фенолом и только 10% — каменноугольным. Главным синтетическим методом является кумольный *(метод Удриса — Сергеева)*. Более 50% синтетического фенола получают этим методом.

Наибольшие количества фенола используются для получения фенолформальдегидных смол, которые применяются в производстве фенопластов. Большие количества фенола перерабатывают в

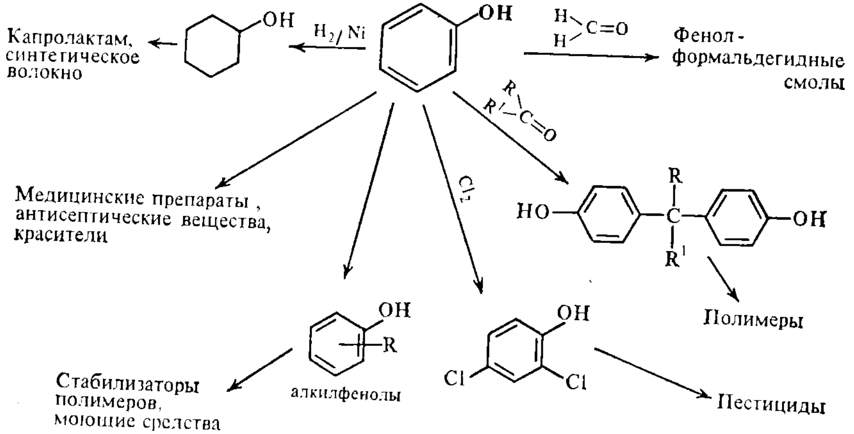


Рис. 87. Применение фенола

циклогексанол, который необходим для промышленности синтетического волокна. На рис. 87 дана схема использования фенола.

Крезолы получают из продуктов сухой перегонки (коксования) каменного угля, бурого угля, торфа и горючего сланца. Полученную смесь *о-*, *м-* и *п-*крезолов можно использовать для дальнейших реакций неразделенную или можно разделить на составные части.

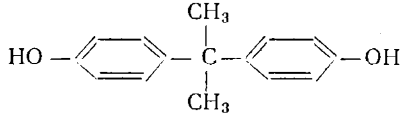
Известны также синтетические методы получения крезолов. Исходным веществом для них является толуол.

Смесь крезолов используют для получения крезолформальдегидных смол. Чистые крезолы применяют для синтеза красителей, медицинских препаратов, антисептических веществ, антиоксидантов.

Ксиленолы (диметилфенолы) имеют шесть изомеров. Из продуктов сухой перегонки каменного или бурого угля и горючего сланца получают смесь ксиленолов, используемую в производстве синтетических смол. Выделить чистые ксиленолы из этой смеси трудно. Для их получения необходимо применять синтетические методы.

Ионол (4-метил-2,6-бис-*трет*-бутилфенол) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 70 °С. Получают его алкилированием *п*-крезола 2-метилпропеном или *трет*-бутиловым спиртом в присутствии кислот. Ионол широко применяют в качестве антиоксиданта для стабилизации полимерных материалов, парфюмерных изделий и др. Антиоксидантные свойства ионола объясняются тем, что он реагирует с активными свободными радикалами, превращаясь в стабилизированный феноксильный радикал. Это обрывает цепь свободнорадикального окисления.

4,4′-Дигидроксидифенилпропан (диан) представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. 156—157 °С:



Его получают из фенола и ацетона в присутствии кислого катализатора. Диан широко используется в качестве мономера для получения различных синтетических смол (эпоксидных, фенолформальдегидных, поликарбонатов) и в качестве исходного для синтеза антиоксидантов и гербицидов.

Нафтолы. Нафтол имеет два изомера:



α-нафтол (т. пл. 96 °С, т. кип. 278—280 °С)

β-нафтол (т. пл. 123 °С, т. кип. 285—286 °С)

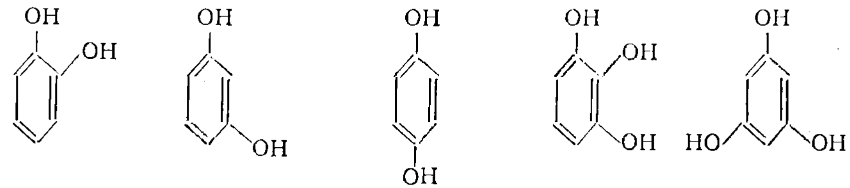
Нафтолы — бесцветные кристаллические вещества со своеобразным запахом. Их получают из нафталинсульфоновых кислот сплавлением со щелочью при 280—320 °С. Возможно также получение из изопропилнафталинов кумольным методом.

Для нафтолов характерны все реакции фенолов. Их используют для синтеза красителей.

В. АРЕНДИОЛЫ И АРЕНТРИОЛЫ

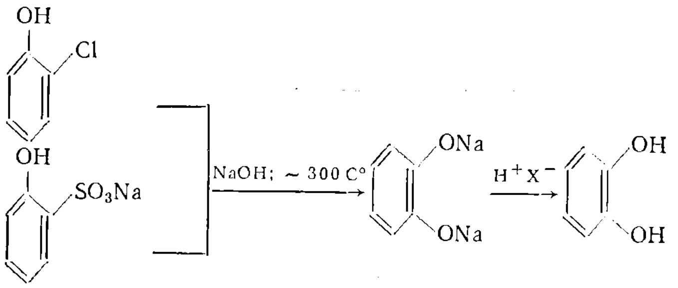
1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Названия арендиолов и арентриолов образуют по общим правилам. Для простейших соединений сохранились тривиальные названия:



пирокатехин (1,2-дигидроксибензол); резорцин (1,3-дигидроксибензол); гидрохинон (1,4-дигидроксибензол); пирогаллол (1,2,3-тригидроксибензол); флороглюцин (1,3,5-тригидроксибензол)

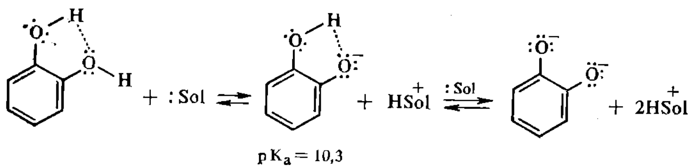
Пирокатехин. Впервые пирокатехин был получен при нагревании некоторых природных смол. Синтетически пирокатехин можно получить из *о*-хлорфенола или *о*-фенолсульфоновой кислоты и щелочи при 300 °С:



В промышленности применяется реакция прямого гидроксилирования фенола H_2O_2 или RCOOOH в присутствии кислот или солей тяжелых металлов, в которой получается смесь пирокатехина и гидрохинона.

Пирокатехин образует бесцветные кристаллы с т. пл. 104 °С, хорошо растворяется в воде.

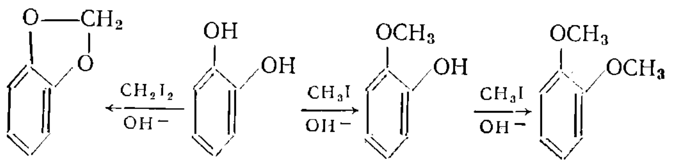
Подобно фенолу, пирокатехин является слабой ОН-кислотой, но имеет две константы ионизации:



Дианион пирокатехина образуется только в сильнощелочной среде, ионизации мешает внутримолекулярная водородная связь.

Характерна цветная реакция с $FeCl_3$ — появляется зеленая окраска, которая в присутствии ацетата натрия переходит в красную. Соль свинца в воде нерастворима и выпадает в виде белого осадка.

Пирокатехин легко алкилируется и образует простые эфиры, в том числе циклические:

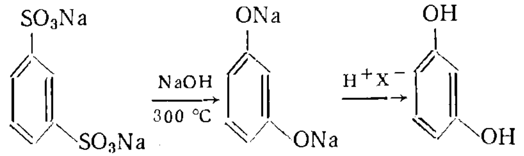


Пирокатехин окисляется легче, чем фенол, одним из продуктов окисления является *о*-хинон. Еще легче окисляются щелочные растворы пирокатехина.

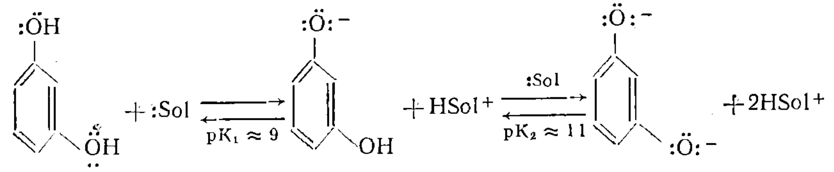
Легко проходят реакции электрофильного замещения в бензольном кольце (галогенирование, нитрование и др.).

Пирокатехин используется для различных синтезов, применяется в качестве сильного восстановителя в фотографии, как аналитический реагент колориметрического определения некоторых металлов (Ti, Mo, W, Fe, Ge).

Резорцин — бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом, т. пл. 110,8 °С, хорошо растворимое в воде. Получают резорцин из *м*-бензолдисульфоновой кислоты:



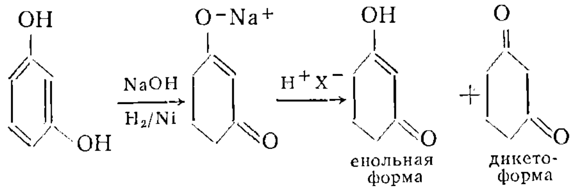
Резорцин является слабой двухосновной кислотой:



Характерна цветная реакция с $FeCl_3$ — появление темно-фиолетового окрашивания, исчезающего в слабощелочной среде (при добавлении раствора ацетата натрия).

Резорцин очень легко алкилируется, ацилируется, нитруется. Эти продукты используют для получения красителей, антисептических веществ, антиоксидантов, взрывчатых веществ.

При каталитическом гидрировании в щелочной среде образуется производное циклогексана — циклогександион-1,3 (дигидрорезорцин) (с. 484):

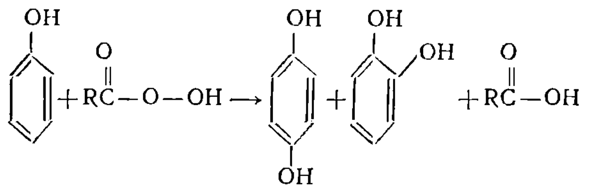


Гидрохинон представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 169—171 °С; возгоняется, растворим в воде.

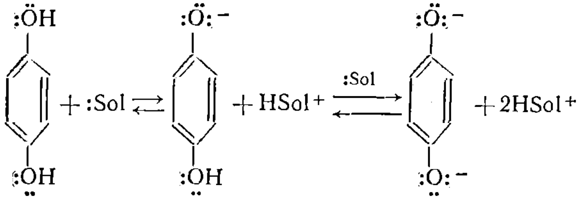
Впервые гидрохинон получил Ф. Вёлер в 1844 г. восстановлением *п*-хинона. *п*-Хинон получается при окислении различных органических веществ (с. 527).

Гидрохинон получают реакцией *п*-хлорфенола или *п*-сульфоновой кислоты со щелочью при 280—320 °С и прямым гидроксилиро-

ванием фенола:

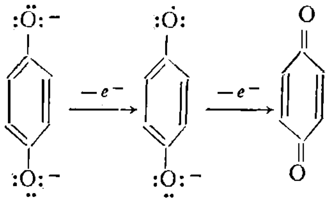


Гидрохинон является слабой двухосновной кислотой:



В щелочной среде он легко алкилируется и образует простые эфиры.

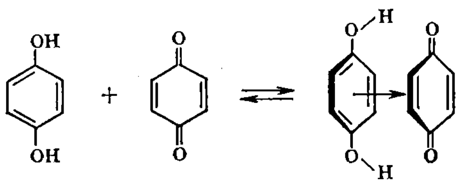
Моноанион и особенно дианион необыкновенно легко окисляются. Промежуточным продуктом окисления является весьма стабильный анион-радикал (анион семихинона), в котором неспаренный электрон значительно делокализован:



анион семихинона — *п*-хинон

Конечным продуктом окисления является *п*-хинон.

Гидрохинон легко окисляется даже раствором $FeCl_3$; из его водных растворов осаждаются черно-фиолетовые блестящие кристаллы, которые являются комплексом с переносом заряда между электронодонором гидрохиноном и электроноакцептором хиноном (с. 530):

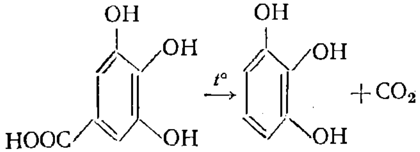


хингидрон

Гидрохинон широко используют в качестве восстановителя в фотографии (проявители), антиоксиданта и ингибитора полимеризации и как исходное сырье для синтеза красителей.

Пирогаллол представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 133—134 °С, возгоняется, хорошо растворяется в воде.

Пирогаллол получают нагреванием галловой кислоты, которую в свою очередь получают из растительных продуктов (танинов):



Впервые этим методом пирогаллол получил К. Шееле в 1786 г.

Пирогаллол в щелочной среде чрезвычайно легко окисляется, его растворы интенсивно поглощают кислород из воздуха. Этим пользуются для анализа газовых смесей.

Применяется пирогаллол в качестве эффективного восстановителя и для связывания кислорода из газовых смесей. Применяют его также в аналитической химии и для получения некоторых красителей.

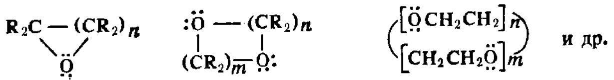
Глава XVI

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

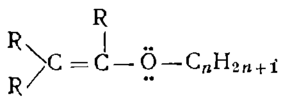
Простые эфиры являются производными спиртов, енолов и фенолов, в которых водородный атом гидроксильной группы замещен углеводородным остатком.

Рассматривать простые эфиры целесообразно в той же последовательности, что и гидроксилпроизводные углеводородов.

1. Простые эфиры, содержащие связь $C(sp^3)$—O:
   а) диалкиловые эфиры $C_nH_{2n+1}—\ddot{O}—C_mH_{2m+1}$, циклоалкиловые эфиры;
   б) циклические эфиры



2. Простые эфиры, содержащие связь $C(sp^2)$—O:
   а) алкилалкениловые эфиры (виниловые эфиры)



и диалкениловые эфиры (дивиниловые эфиры);
   б) алкилариловые эфиры $Ar—\ddot{O}—C_nH_{2n+1}$;
   в) диариловые эфиры $Ar—\ddot{O}—Ar^1$.

3. Простые эфиры, содержащие связь $C(sp)$—O, например алкилалкиниловые эфиры $R—C{\equiv}C—\ddot{O}—R^1$.

А. ДИАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

1. ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Образуя названия простых эфиров, называют оба заместителя у кислородного атома и присоединяют слово *эфир* или же называют эфир как производное углеводорода, рассматривая *алкоксигруппу* OR как заместитель, причем в основе названия лежит наиболее длинная углеводородная цепь. Например:

CH_3OCH_3	диметиловый эфир, или метоксиметан
$C_2H_5OC_2H_5$	диэтиловый эфир, или этоксиэтан
$CH_3CH(CH_3)OCH_2CH_2CH_3$	пропилизопропиловый эфир, или 1-изопропоксипропан

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Методы получения диалкиловых эфиров основаны на реакции алкилирования алканолов или алкоксидов (см. гл. XIV.А.4).

Для алкилирования алканолов в промышленности применяют также алкены в присутствии кислот:

$$R-OH + R^1R^2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{Кислота}} R-O-C(R^1)(R^2)-CH_3$$

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

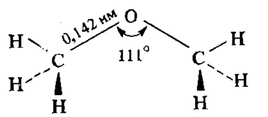
Простые эфиры являются бесцветными жидкостями (кроме диметилового эфира) со своеобразным запахом и весьма низкими температурами кипения (табл. 35). Температура кипения простых эфиров

Таблица 35. **Физические константы некоторых диалкиловых эфиров**

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
CH_3OCH_3	—138,5	—23,7	
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	—116,3	34,6	0,714
$CH_3CH(CH_3)OCH(CH_3)CH_3$	—60	67,5	0,726
$CH_3OC(CH_3)_3$		54	0,758
$CH_3OCH_2CH_2OH$		124,3	0,966
$CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$		135,1	0,931
$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	—58	84,5	0,863
$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$		161	0,9514

значительно ниже, чем соответствующих алканолов, что свидетельствует о более слабом межмолекулярном взаимодействии, так как отсутствуют группы OH и межмолекулярные водородные связи.

Простые эфиры имеют меньший дипольный момент ($\mu = 4\cdot10^{-30} \ldots 4{,}3\cdot10^{-30}$ Кл·м или 1,2—1,3 D), чем алканолы, но обладают более сильными электронодонорными свойствами, о чем свидетельствуют значения энергии ионизации (для этанола ЭИ = 10,6 эВ, а для диэтилового эфира ЭИ = 9,6 эВ).



Увеличение электронодонорных свойств объясняется электронодонорным действием двух алкильных групп. Валентный угол COC приближается к тетраэдрическому и равен 109—112°.

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакции простых эфиров можно подразделить на три группы. Первая группа охватывает реакции, происходящие у кислородного атома, вторая — реакции у α-углеродного атома, третья — реакции расщепления связи C—O.

1. Реакции у кислородного атома. Простые эфиры образуют продукты присоединения с кислотами, в том числе кислотами Льюиса. Известны продукты присоединения посредством водородной связи:

$$RR^1\ddot{O}: + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl} \rightleftarrows RR^1\ddot{O}:\ldots\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl}$$

С сильными кислотами происходит протонирование и образуются диалкилоксониевые катионы:

$$RR^1\ddot{O}: + H^+X^- \rightleftarrows \left[RR^1\ddot{O}-H\right]^+ X^-$$

Простые эфиры являются очень слабыми основаниями, т. е. диалкилоксониевые катионы представляют собой сильные OH-кислоты. Например, для диэтилового эфира $pK_{BH^+} = -3{,}6$. Это означает, что диэтиловый эфир начинает протонироваться в ощутимых количествах только в растворе 30—50%-ной серной кислоты.

С кислотами Льюиса образуются весьма стабильные продукты присоединения (эфираты), например:

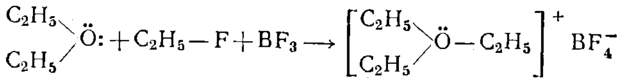
$$(C_2H_5)_2\ddot{O}{:}\rightarrow BF_3;\ (C_2H_5)_2\ddot{O}{:}\rightarrow SnCl_4;\ (C_2H_5)_2\ddot{O}{:}\rightarrow MgCl_2$$

В этих соединениях образуется донорно-акцепторная (координационная) связь за счет неподеленной пары электронов кислородного атома.

Способность простых эфиров взаимодействовать с катионами различных металлов (сольватировать катионы) имеет исключительное значение в получении металлорганических соединений в растворе диалкиловых эфиров или тетрагидрофурана.

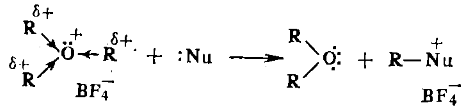
В специальных условиях можно к кислородному атому присоединять карбокатион, в результате чего образуются соли триалки-

локсония:

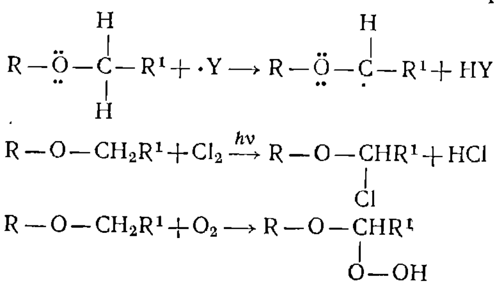


тетрафторборат триэтилоксония

Соли триалкилоксония являются бесцветными кристаллическими веществами, при соприкосновении с влагой воздуха они расплываются и разлагаются (реакция с H_2O). Эти соли принадлежат к наиболее сильным алкилирующим средствам. Они очень легко реагируют даже со слабыми нуклеофильными реагентами:



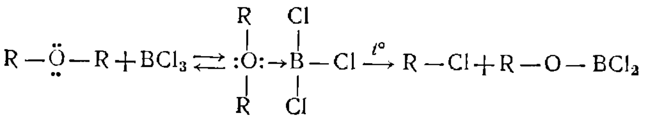
2. Реакции у α-углеродного атома. Простые эфиры могут и вступать в реакции свободнорадикального хлорирования и автоокисления, причем, как правило, реакции проходят у α-углеродного атома. Свободные алкоксиалкильные радикалы более стабильны, чем алкильные, вследствие делокализации неспаренного электрона при взаимодействии с неподеленной электронной парой кислорода:



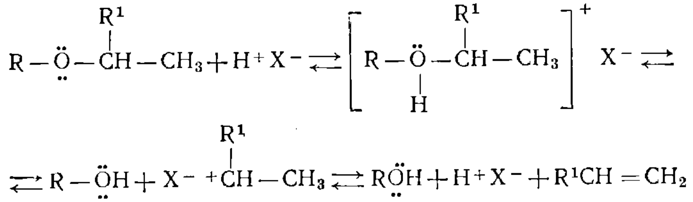
Продуктами окисления являются гидропероксиды — нестабильные и взрывчатые соединения. При хранении диалкиловых эфиров с доступом воздуха, особенно на солнечном свету в прозрачных бутылках, всегда образуется примесь гидропероксидов.

3. Расщепление связи С—О. Расщепить связь С—О в простых эфирах не так легко. Для этого требуются сильные основания или кислоты и повышенная температура.

Практическое применение имеет расщепление при нагревании с HI-кислотой, кислотами Льюиса ($AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3, BCl_3, BBr_3, $SiCl_3I$) и $(CH_3)_3SiI$. Наиболее активными реагентами являются BCl_3 и $SiCl_3I$ (смесь $SiCl_4$+NaI). Первая стадия реакции с BCl_3 включает образование эфирата и внутримолекулярное нуклеофильное замещение:



В растворах сверхсильных кислот («сверхкислот» — см. гл. I.4.3) при низких температурах генерируются карбокатионы, которые при более высоких температурах могут претерпевать различные перегруппировки и распад до алкенов:



Легче расщепляются простые эфиры, которые содержат разветвленные группы (изопропил-, *трет*-бутил-).

5. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Диэтиловый эфир получают из этанола в присутствии концентрированной серной кислоты при 140. . .145°С (отсюда его старое название «серный эфир») или каталитической дегидратацией спирта над Al_2O_3 при 300 °С (при 370...400 °С получается этилен).

Диэтиловый эфир представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным «эфирным» запахом, очень летуч, его пары тяжелее воздуха. При неосторожном упаривании эфирных растворов пары эфира могут накопиться над лабораторным столом или над полом и воспламениться при соприкосновении с нагретой электроплиткой. При хранении эфира в нем могут образоваться пероксиды.

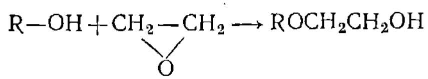
Диэтиловый эфир плохо растворим в воде (до 6% при 20 °С), а вода плохо растворима в диэтиловом эфире (до 1,2%). Если необходим безводный эфир («абсолютный эфир»), то воду связывают сначала безводным $CaCl_2$, а затем металлическим натрием.

Диэтиловый эфир хорошо растворяет различные органические вещества, поэтому его широко применяют в качестве растворителя для экстракции и для металлорганического синтеза. В медицине диэтиловый эфир применяют для общего наркоза.

Диизопропиловый эфир получают алкилированием изопропилового спирта пропеном в присутствии BF_3 (см. гл. XVI. А.2). Это бесцветная жидкость с «эфирным» запахом. В технике его применяют в качестве добавки к бензину как антидетонатор.

Метил-трет-бутиловый эфир получают из метанола и 2-метилпропена (изобутилена) в присутствии кислого катализатора (см. гл. XVI. А.2). Его применяют в качестве добавки к бензину (антидетонатор).

Целлозольвы являются моноэфирами гликоля (2-алкоксиэтанолы). Получают их из этиленоксида и алканолов:



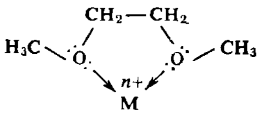
при R=CH_3 — метилцеллозольв, при R=C_2H_5 — этилцеллозольв).

Целлозольвы являются хорошими растворителями, особенно для растворения сложных эфиров целлюлозы.

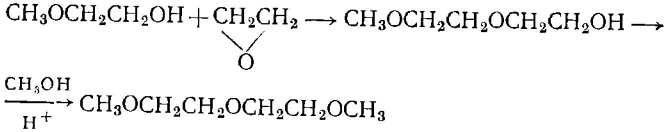
1,2-Диметоксиэтан (диметиловый эфир гликоля) получают метилированием метилцеллозольва метанолом в присутствии кислоты:

$$CH_3OCH_2CH_2OH + CH_3OH \xrightarrow{H^+X^-} CH_3OCH_2CH_2OCH_3 + H_2O$$

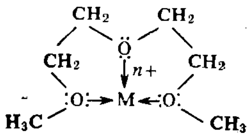
Хороший растворитель, растворяет также некоторые неорганические соли. Диметоксиэтан сильно сольватирует ионы металлов:



Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля, 2,2′-диметоксидиэтиловый эфир) получают из метилцеллозольва и этиленоксида:



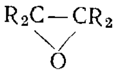
Диглим — хороший растворитель, сильно сольватирует ионы металлов (донорный эффект трех кислородных атомов одновременно):



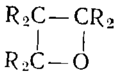
Б. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

Циклические эфиры являются производными алкандиолов, в которых эфирная связь образовалась внутримолекулярно.

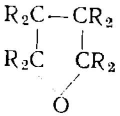
Циклические эфиры подразделяются на несколько групп в зависимости от величины цикла и числа кислородных атомов. Их часто называют оксидами (окисями). Для некоторых циклических эфиров применяют номенклатуру гетероциклических соединений:



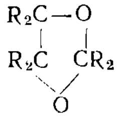
эпоксиды (этиленоксиды, оксираны)



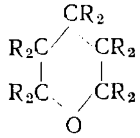
триметиленоксиды (оксетаны)



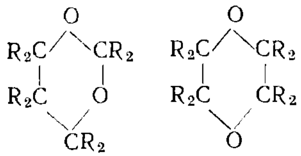
тетраметиленоксиды (тетрагидрофураны, оксоланы)



1,3-диоксоланы

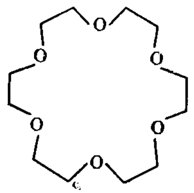


пентаметиленоксиды (тетрагидропираны)



1,3- 1,4-

диоксаны



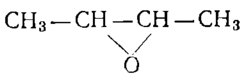
[18]-краун-6

макроциклические эфиры (краун-эфиры)

Более подробно здесь рассмотрены эпоксиды и некоторые другие представители циклических эфиров.

1. ЭПОКСИДЫ (ЭТИЛЕНОКСИДЫ)

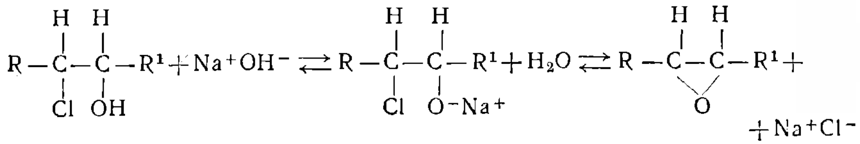
1. Номенклатура. Основу названия эпоксида составляет наименование углеводорода, а на присутствие кислородного мостика указывает слово *эпокси-*. Для простейших соединений сохраняются названия *этиленоксид* и *пропиленоксид*. Применяется также номенклатура гетероциклических соединений — «оксираны». Например:



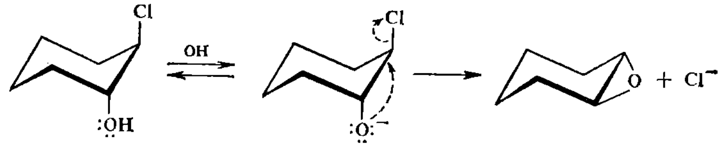
2,3-эпоксибутан, 2,3-диметилоксиран

2. Получение. Эпоксиды получают методом внутримолекулярного алкилирования галогеналканолов и прямым окислением алкенов.

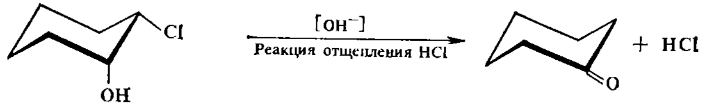
Галогеналканолы (галогенгидрины) в присутствии сильных оснований превращаются в эпоксиды:



Образование эпоксидов идет только при условии, что атомы галогена и кислорода находятся в *транс*-положении. Эти стереохимические ограничения показаны на примере реакции 2-хлорциклогексанолов:



транс-2-хлорциклогексанол

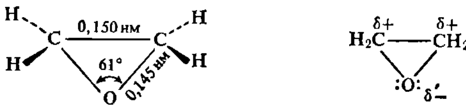


цис-2-хлорциклогексанол циклогексанон

Алкены окисляются пероксикислотами и другими органическими пероксидными соединениями (см. гл. II. 4.4). Известны методы каталитического окисления кислородом воздуха (см. «Отдельные представители»).

3. Физические свойства и строение. Эпоксиды являются бесцветными газами (этиленоксид) или жидкостями со слабым запахом.

Эпоксидный цикл представляет собой почти правильный треугольник со значительно деформированными валентными углами ($\sim 60°$). Поэтому происходит только частичное перекрывание атомных орбиталей и энергия связей уменьшается (сравните с циклопропаном):

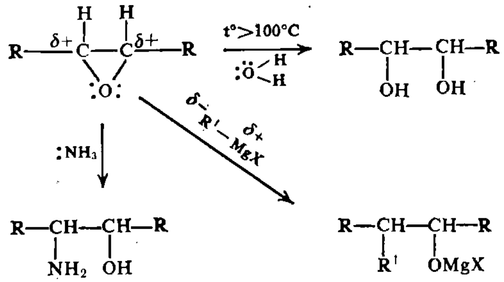


Эпоксидная группировка полярна, этиленоксид имеет дипольный момент $\mu = 6{,}28 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,88 D). Причинами этого являются полярность связей С—О и небольшой угол СОС, тогда как в обычных простых эфирах угол СОС равен 109—112° и $\mu = 4 \cdot 10^{-30}$... ...$4{,}3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,2...1,3 D).

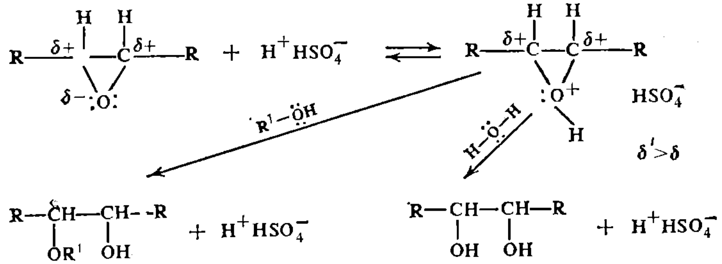
4. Химические свойства. Химические превращения эпоксидов определяются тем, что в молекуле имеются полярные связи С—О и атом кислорода с неподеленными парами электронов. В принципе реакции аналогичны многим реакциям простых эфиров с нуклеофильными и электрофильными реагентами, только в случае эпоксидов эти реакции проходят очень легко. Связь С—О в эпоксидах разрывается легко, особенно в условиях кислотного катализа.

Со слабыми нуклеофилами (например, H_2O) без катализатора реакция идет только при повышенной температуре под давлением; сильные нуклеофилы (аммиак, амины, металлорганические соеди-

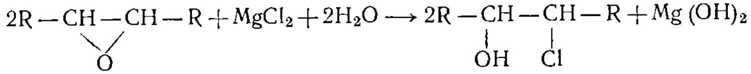
нения) реагируют легко:



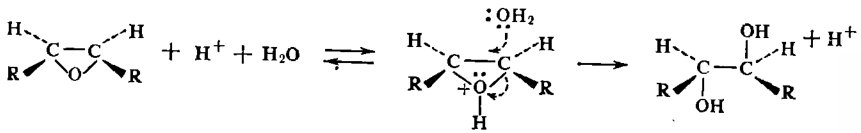
Присутствие кислот значительно увеличивает реакционную способность эпоксидов, так как увеличивается полярность связи С—О. В присутствии серной или фосфорной кислоты легко присоединяются вода и алканолы:



В роли катализаторов могут выступать также ионы металлов. Например, эпоксиды легко реагируют с водными растворами $MgCl_2$, при этом осаждается $Mg(OH)_2$ и образуется хлоралканол (нуклеофилом в этой реакции является Cl^-, а Mg^{2+} координируется с кислородным атомом эпоксида):

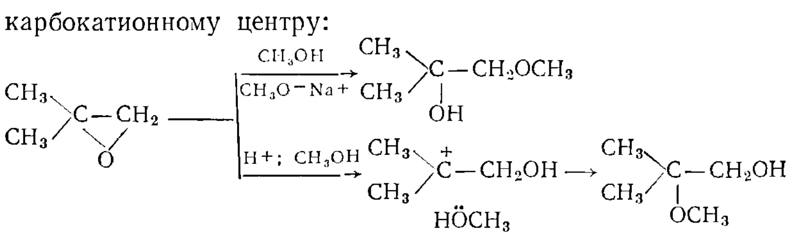


Изучение стереохимии этих реакций показало, что всегда осуществляется *транс*-присоединение:

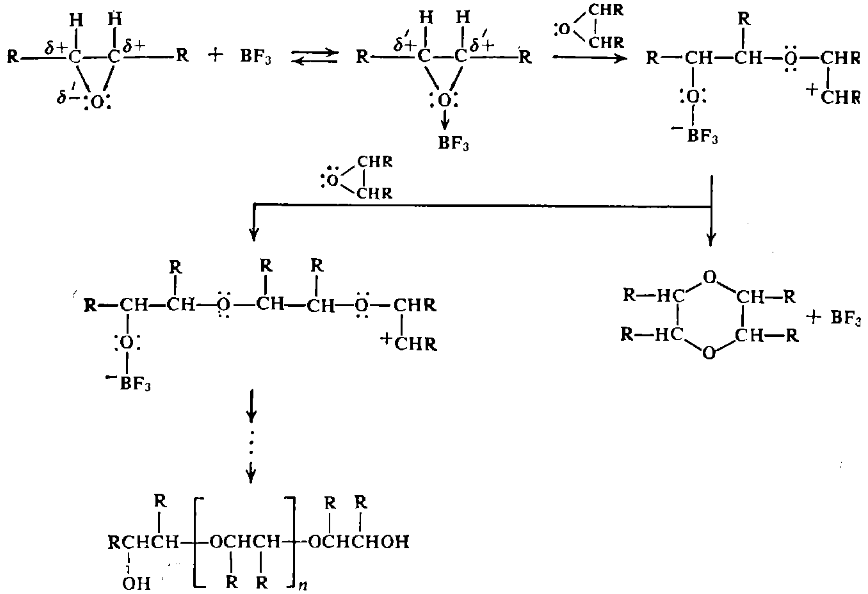


В несимметрично замещенных эпоксидах может быть различное направление расщепления эпоксидного цикла. Если реакция проходит по механизму S_N2, то нуклеофилом атакуется менее экранированный (замещенный) углеродный атом. Если в присутствии кислот может образоваться стабилизированный карбокатион, то осуществляется механизм S_N1, и нуклеофил присоединяется по

карбокатионному центру:

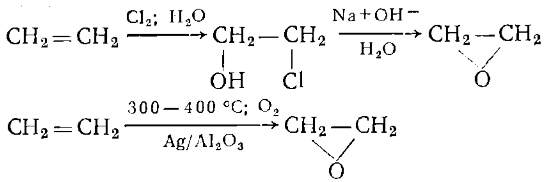


В безводных средах в присутствии кислот Льюиса легко происходит димеризация, олигомеризация и полимеризация:



5. Важнейшие представители. *Этиленоксид* — бесцветный газ с эфирным запахом, т. кип. 10,7 °C, плотность $d_4^4=0{,}8909$. Хорошо растворяется в воде и органических растворителях.

Этиленоксид принадлежит к очень важным промышленным продуктам — его производят более $3\cdot10^6$ т в год. В промышленности используют хлоргидринный метод и прямое окисление этилена:



Этиленоксид широко применяется в органическом синтезе, особенно для получения ценных растворителей и поверхностно-активных веществ (рис. 88).

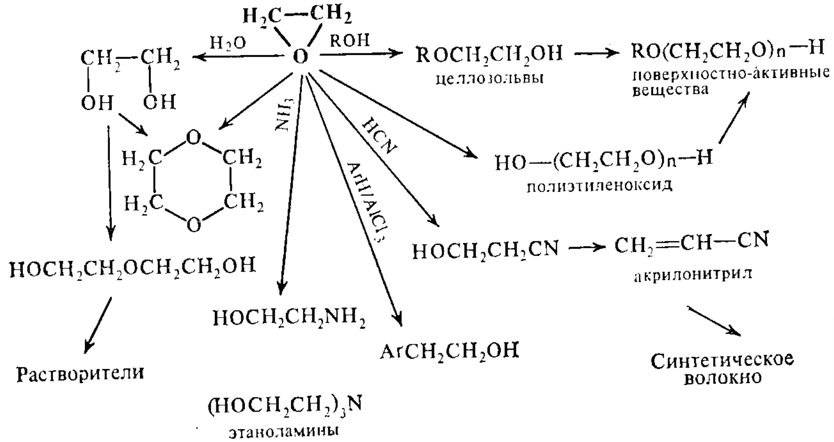
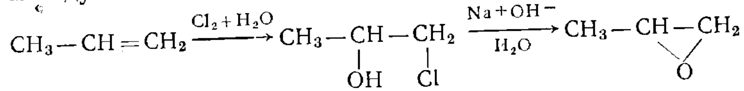


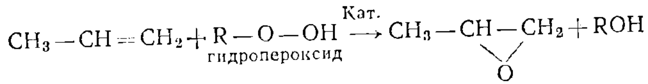
Рис. 88. Применение этиленоксида

Пропиленоксид — бесцветная жидкость с т. кип. 34,5 °C и плотностью $d_4^{20}=0{,}859$ (данные для рацемата). Молекула пропиленоксида хиральна, содержит асимметрический атом углерода, известны два энантиомера и рацемат.

Получают пропиленоксид из пропена по хлоргидринному методу:



Каталитическое окисление пропена кислородом воздуха над серебряным катализатором не дает желаемого результата. Найден метод окисления пропена гидропероксидами в присутствии π-комплексов молибдена:



Производят пропиленоксид в крупных масштабах (более $2\cdot10^6$ т в год).

При полимеризации в присутствии катализатора получают полипропиленоксид с различной молекулярной массой. Благодаря наличию в молекуле полипропиленоксида двух концевых OH-групп олигомеры полипропиленоксида используются для получения других полимеров (полиуретаны, пенопласты). Его используют также в качестве поверхностно-активного вещества и как исходное для различных синтезов (рис. 89).

Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан) представляет собой бесцветную жидкость с запахом хлороформа и кип. 110 °C, плотность $d_4^{20}=1{,}1807$ (данные для рацемата).

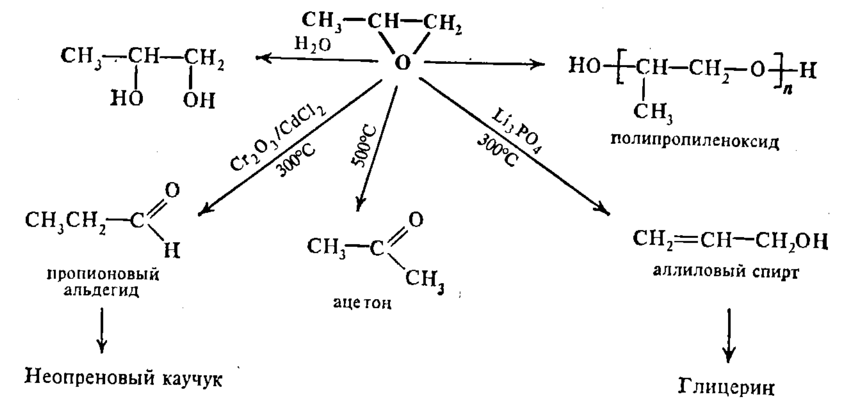
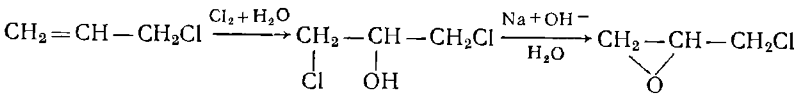


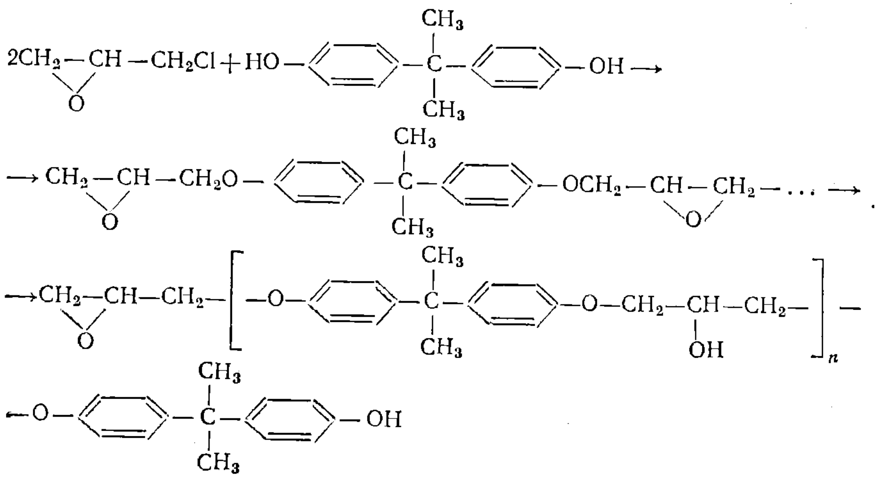
Рис. 89. Применение пропиленоксида

Получают эпихлоргидрин из аллилхлорида по хлоргидринному методу:



Молекула эпихлоргидрина содержит две активные группировки — эпоксидную и связь C—Cl.

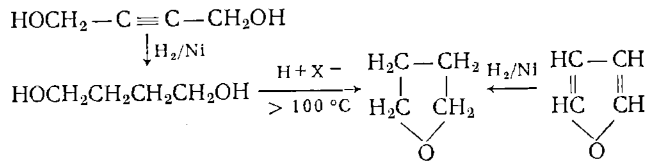
Эпихлоргидрин служит промежуточным продуктом в синтезе глицерина. Его широко применяют для получения эпоксидных смол. Сначала при взаимодействии с бис-фенолами получают активный мономер, который при взаимодействии с другими молекулами бис-фенола дает полимер:



Этот полимер содержит активные эпоксидные группы, поэтому в присутствии некоторых реагентов (диаминов) происходит сшивание линейных макромолекул (процесс отверждения), что увеличивает термическую и механическую стойкость полимерного материала.

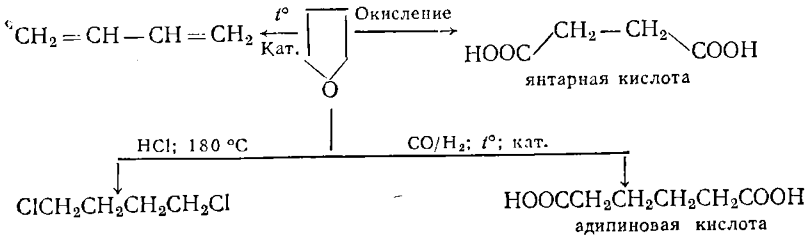
2. ТЕТРАГИДРОФУРАН

Тетрагидрофуран получают из бутиндиола-1,4 или каталитическим гидрированием фурана (гл. XXXVI. A.3):



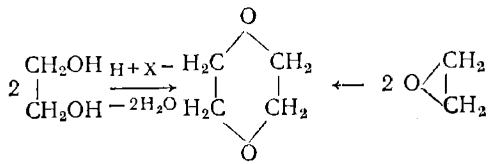
Тетрагидрофуран представляет собой подвижную бесцветную жидкость с запахом эфира, т. кип. 65,7 °С, плотность $d_4^{20}=0{,}8892$. Растворим в воде и органических растворителях. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 64 °С и содержащую 6% воды.

Тетрагидрофуран хорошо сольватирует ионы различных металлов и способствует образованию металлорганических соединений. Он широко применяется в качестве растворителя и также как исходное для синтеза некоторых важных мономеров:



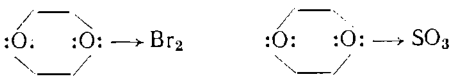
3. ДИОКСАН

Диоксан получают из этиленоксида или этиленгликоля в присутствии катализаторов:



Он представляет собой бесцветную жидкость со слабым запахом; т. пл. 11,8 °С, т. кип. 101,3 °С, хорошо растворим в воде и органических растворителях. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 87,8 °С и содержащую 18,4% воды.

Диоксан образует кристаллические донорно-акцепторные комплексы с рядом неорганических веществ (Br_2, SO_3, ICl и др.):

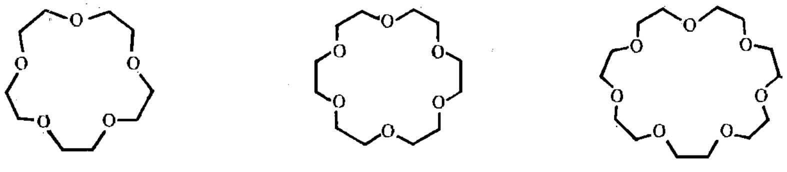


диоксандибромид диоксансульфотриоксид

Эти комплексы являются хорошими реагентами для бромирования и сульфирования. Комплекс диоксан→ICl служит для иодирования.

4. КРАУН-ЭФИРЫ

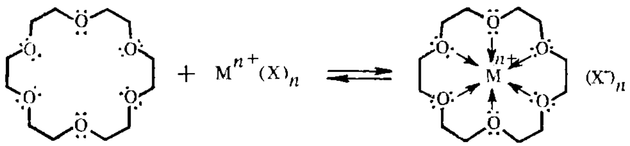
Краун-эфирами называют макроциклические полиэфиры с четырьмя и более кислородными атомами в цикле. В большинстве случаев они являются производными этиленгликоля. В названии соединений цифра в квадратных скобках указывает число атомов в макроцикле, а вторая цифра — число кислородных атомов:



[15] краун-5 [18] краун-6 [21] краун-7

Краун-эфиры синтезируют алкилированием этиленгликоля, диэтиленгликоля $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, триэтиленгликоля $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ подходящими реагентами, например 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром $O(CH_2CH_2Cl)_2$. Простейшие краун-эфиры являются бесцветными густыми жидкостями или низкоплавкими кристаллическими веществами, растворимыми как в углеводородах, так и в воде.

Самое важное свойство краун-эфиров — образование комплексов с ионами металлов:



Ион металла находится в полости макроцикла и крепко удерживается благодаря донорно-акцепторным связям $R_2\ddot{O}\!:\rightarrow M^{n+}$. Диаметр полости в макроцикле зависит от структуры краун-эфира. Например, для [15]краун-5 он равен 0,17—0,22 нм, для [18]краун-6 0,26—0,32 нм, для [21]краун-7 0,36—0,43 нм. Поэтому краун-эфиры с различными ионами металлов образуют комплексы с разными константами устойчивости. Чем ближе ионный диаметр металла к диаметру полости макроцикла, тем устойчивей комплекс.

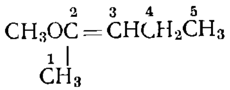
Так, [15]краун-5 больше подходит для ионов натрия, а [18]краун-6— для ионов калия.

Краун-эфиры используют для улучшения растворимости неорганических солей в органических растворителях, в качестве межфазных катализаторов (см. с. 75), для генерации несольватированных анионов в органических растворителях. Например, при помощи [18]краун-6 можно растворить KOH в бензоле, ион OH^- в этих условиях обладает большей активностью, чем в растворе воды или метанола. Соединение типа краун-эфиров играют большую роль в биологических системах — они осуществляют транспорт ионов через биологические мембраны (см. криптанды, гл. XXIII.A.4).

В. ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

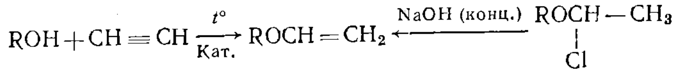
1. Номенклатура. Названия соединений образуют по общим правилам (см. гл. XVI. A.1).

$CH_3CH_2OCH{=}CH_2$ этоксиэтилен (этоксиэтен), винилэтиловый эфир



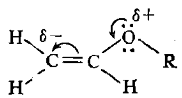
2-метоксипентен-2

2. Методы получения. Основным методом получения является присоединение алканолов к алкинам (гл. IV.4). Можно использовать также галогендиалкиловые эфиры:

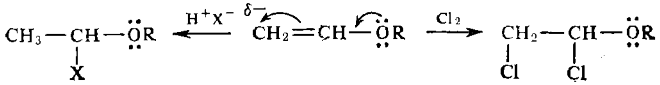


3. Физические свойства и строение. Виниловые эфиры являются бесцветными жидкостями со слабым раздражающим запахом. Винилэтиловый эфир кипит при 36°C, $d_4^{20}=0{,}7531$, а бутилвиниловый эфир — при 93,8°C, $d_4^{20}=0{,}7792$.

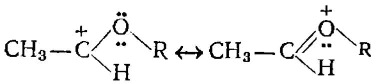
В отличие от диалкиловых эфиров виниловые эфиры в молекуле имеют простую сопряженную систему — π-электроны двойной связи и неподеленная пара электронов кислородного атома:



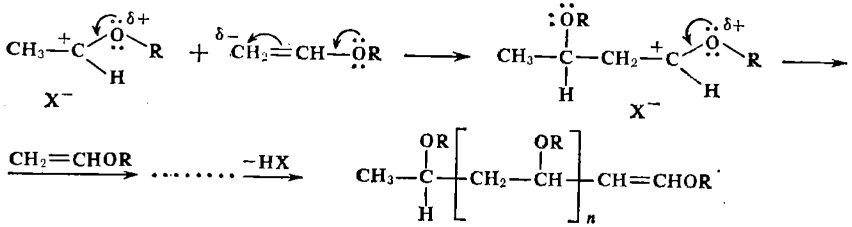
4. Химические свойства. Реакции виниловых эфиров определяются главным образом наличием поляризованной двойной связи. Это в основном присоединение к двойной связи электрофильных реагентов и полимеризация. Реакции присоединения облегчены благодаря электронодонорному эффекту алкоксигруппы:



В реакциях присоединения кислот в качестве промежуточной частицы может образоваться алкоксикарбокатион, который стабилизирован вследствие делокализации положительного заряда при участии кислородного атома:

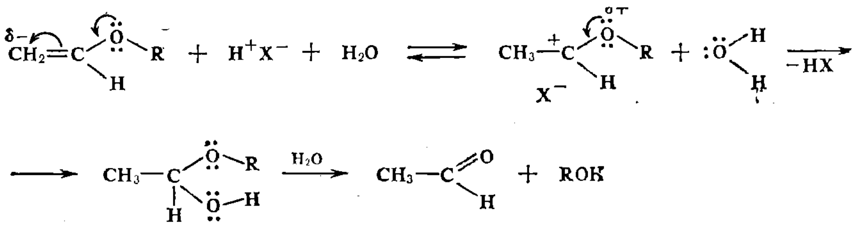


При взаимодействии с кислотами, которые имеют малонуклеофильные анионы, и кислотами Льюиса происходит полимеризация по карбокатионному механизму:



Поливиниловые эфиры применяются в промышленности полимерных материалов.

Реакции виниловых эфиров с кислотами в водных растворах приводят к производным альдегидов — полуацеталям, которые легко гидролизуются до альдегидов:

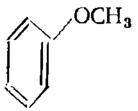


В растворах алканолов образуются ацетали (гл. XXVII. Д.4).

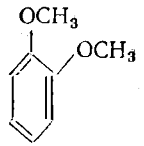
В заключение следует отметить, что реакции виниловых эфиров аналогичны реакциям, характерным для алкенов. Обычные реакции, присущие простым эфирам, для виниловых эфиров мало характерны.

Г. АЛКИЛАРИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

1. Номенклатура. Алкилариловые эфиры называют как производные аренов (алкоксиарены) или как алкилариловые эфиры, применяются также некоторые названия:



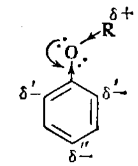
метоксибензол, метилфениловый эфир, анизол



1,2-диметоксибензол, вератрол (диметиловый эфир пирокатехина)

2. Методы получения. Основным методом является алкилирование фенолов галогеналканами или другими алкилирующими реагентами (диалкилсульфатами, см. гл. XVII. 7) в присутствии оснований. Известно также алкилирование фенолов алканолами и алкенами в присутствии кислых катализаторов, но в этом случае образуются в качестве примеси алкилированные в цикле фенолы (см. гл. XV. Б.4).

3. Физические свойства и строение. Алкилариловые эфиры являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами с приятным запахом.



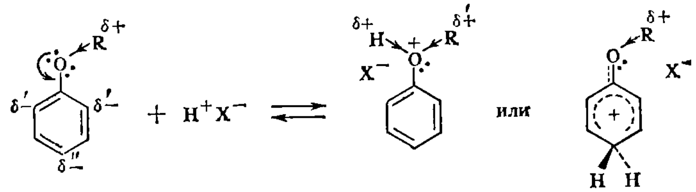
$\mu \approx 4{,}5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,35 D)

Полярность связей, направление дипольного момента, распределение электронной плотности в алкилариловых эфирах напоминает фенол.

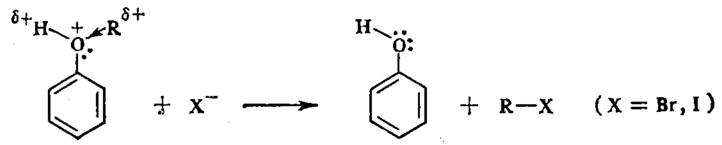
Алкоксиарены, подобно фенолам, обладают электронодонорными свойствами.

4. Химические свойства. Реакции алкилариловых эфиров определяются повышенной полярностью связи O—R, что облегчает расщепление эфирной связи, и повышенной электронной плотностью в ареновом цикле, что позволяет осуществить реакции электрофильного замещения. В основе этого лежит сопряжение неподеленной электронной пары кислородного атома с π-электронной системой арена.

Основность алкилариловых эфиров сильно понижена по сравнению с диалкиловыми эфирами, $pK_{BH^+} \approx -6 \ldots -7$. Они начинают заметно протонироваться только в 60—70%-ной серной кислоте. При этом протонирование возможно как у атома кислорода, так и у углеродного атома цикла:



В протонированной форме связь O—R становится еще более полярной и облегчается ее гетеролитический разрыв:



Алкилариловые эфиры хорошо расщепляются при нагревании с кислотами HI, HBr, с кислотами Льюиса (AlI_3, $AlBr_3$, BBr_3).

Алкилариловые эфиры очень легко галогенируются, сульфируются, нитруются, алкилируются, ацилируются в *о*- и *п*-положениях бензольного цикла.

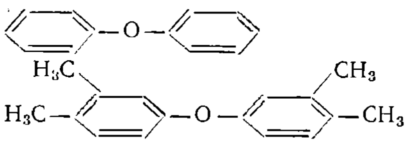
5. Важнейшие представители. *Анизол* (метилфениловый эфир) — бесцветная жидкость с приятным запахом, т. кип. 155 °C, d_4^{20}= =0,994, в воде не растворяется. Получают его метилированием фенола диметилсульфатом в присутствии щелочи. Используют в органическом синтезе и в качестве растворителя, особенно в парфюмерной промышленности.

Гваякол (монометиловый эфир пирокатехина, *о*-метоксифенол) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 98,4 °C, т. кип. 205 °C. Его получают метилированием пирокатехина. Используют для синтеза душистых (ванилин) и лекарственных веществ.

Вератрол (диметиловый эфир пирокатехина) — бесцветное вещество с т. пл. 22,5 °C и т. кип. 206,5 °C. Его получают метилированием пирокатехина. Используют в органическом синтезе для получения душистых веществ.

Д. ДИАРИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

1. Номенклатура. Для диариловых эфиров применяют номенклатуру эфиров; иногда их называют диарилоксидами:



дифениловый эфир (дифенилоксид)

3,4,3′,4′-тетраметилдифениловый эфир

2. Методы получения. Диариловые эфиры образуются при арилировании фенолятов галогенаренами. Реакция требует весьма жестких условий (200—300 °C), ее ускоряет присутствие меди и солей одновалентной меди (Ф. Ульман, 1903—1905):

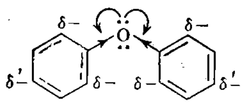
$$ArO^-Na^+ + Ar'-X \xrightarrow[Cu]{200-300\,^\circ C} ArOAr' + Na^+X^- \quad (X = I,\ Cl,\ Br)$$

Легче всего реагируют иодарены.

Диариловые эфиры образуются в качестве побочного продукта в синтезе фенолов из галогенаренов и щелочи (см. гл. XV. Б.2).

3. Физические и химические свойства. Диариловые эфиры представляют собой бесцветные кристаллические вещества со слабым приятным запахом и высокими температурами кипения. В воде не растворяются. Являются термически устойчивыми соединениями.

В молекулах диариловых эфиров осуществляется значительное взаимодействие неподеленной электронной пары кислородного атома с двумя π-электронными системами бензола.



Протонирование молекулы обычными кислотами практически не происходит, расщепить связь C—O не удается. Только при температуре выше 220 °C при взаимодействии с $AlCl_3$ диариловые эфиры постепенно расщепляются.

Для диариловых эфиров известны реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, алкилирования, ацилирования.

4. Дифениловый эфир — бесцветное кристаллическое вещество с запахом герани, т. пл. 26 °C, т. кип. 259 °C, в воде не растворяется. Термически устойчивое соединение, не изменяется при нагревании до 400 °C. Его применяют в качестве теплоносителя в различных отраслях промышленности, в основном в виде смеси с бифенилом (даутерм).

Глава XVII

ЭФИРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Эфиры неорганических и элементорганических кислот являются производными спиртов и фенолов и образуются при замещении атома водорода в гидроксильной группе остатком неорганической или элементорганической кислоты: R—O—$ЭX_n$. Здесь $ЭX_n$ — остаток кислоты, где X — галоген, кислород, сера, углеводородные остатки, а Э — B, N, O, Si, P, S и др.

Ниже рассмотрены некоторые типы таких эфиров в последовательности, соответствующей увеличению атомной массы Э.

А. БОРАТЫ

Боратами называют эфиры борной кислоты:

$$CH_3O-\overset{\displaystyle OCH_3}{\overset{|}{B}}-OCH_3$$

триметилборат (триметоксибор)

Бораты получают из борной кислоты и алканолов в присутствии сильной кислоты или из галогенидов бора и алкоксидов (фенолятов):

$$B(OH)_3 + 3ROH \xrightarrow{H^+X^-} B(OR)_3 + 3H_2O$$

$$BCl_3 + 3ArO^-Na^+ \longrightarrow B(OAr)_3 + 3Na^+Cl^-$$

Триалкилбораты — легколетучие жидкости, окрашивающие пламя в зеленый цвет. Это явление используют в аналитической химии.

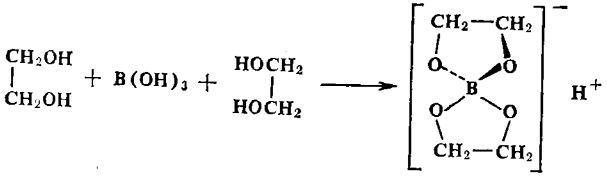
Бораты способны присоединять нуклеофильные реагенты, так как атом бора имеет незаполненную орбиталь:

$$RO^-Na^+ + \underset{\displaystyle OR}{\overset{\displaystyle OR}{B}}-OR \longrightarrow \left[RO-\underset{\displaystyle OR}{\overset{\displaystyle OR}{B}}-OR\right]^- Na^+$$

тетраалкилборат натрия

Четырехзамещенные соединения бора имеют тетраэдрическую конфигурацию.

Особенно легко тетраалкилбораты образуются из многоатомных спиртов — гликолей и глицерина:



В результате взаимодействия гликоля и борной кислоты образуется кислота, анионом которой является бис-этиленборат. Эта кислота более сильная, чем борная, поэтому реакция ее образования используется в аналитической химии для количественного определения борной кислоты.

Б. НИТРИТЫ

Эфиры азотистой кислоты называются нитритами:

$C_2H_5O-N{=}O$ — этилнитрит; $C_4H_9O-N{=}O$ — бутилнитрит

Нитриты легко образуются при взаимодействии алканолов или других спиртов с неорганическими нитритами в присутствии кислоты при пониженной температуре:

$$ROH + NaNO_2 \xrightarrow[0\,°C]{H_2SO_4} RO-N{=}O$$

Действующими реагентами здесь являются азотистая кислота и катион нитрозония (сравните гл. XXIII. А.3, гл. XXIII. В.3):

$$HNO_2 + H^+HSO_4^- \rightleftarrows [H_2NO_2]^+\,HSO_4^- \rightleftarrows H_2O + NO^+HSO_4^-$$

Катион нитрозония как электрофильная частица взаимодействует с алканолом:

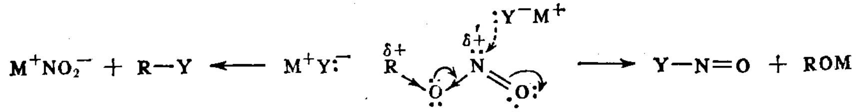
$$R-\ddot{O}H + NO^+HSO_4^- \longrightarrow \left[R-\ddot{O}\begin{matrix}N{=}O\\H\end{matrix}\right]^+ HSO_4^- \rightleftarrows R-O-N{=}O + H_2SO_4$$

Простейшие нитриты являются легколетучими жидкостями (например, этилнитрит кипит при 17 °С) с приятным запахом.

Нитриты являются термически нестабильными соединениями, при нагревании легко разрывается связь O—N (термохимическая энергия связи только ~175 кДж/моль):

$$R-O-N{=}O \xrightarrow{t°} RO\cdot + \cdot NO$$

При взаимодействии нитритов с нуклеофильными реагентами могут образоваться два продукта реакции, так как молекула нитрита имеет два электрофильных центра:



Нитриты могут быть как алкилирующими, так и нитрозирующими реагентами (группа —N=O называется нитрозогруппой).

Особенно легко нитрозирование идет в присутствии кислот, которые вызывают гидролиз нитритов и образование производных нитрозония:

$$R-\ddot{O}-N{=}O + H^+X^- \rightleftarrows \left[\begin{matrix}R-\ddot{O}-N{=}O\\ |\\ H\end{matrix}\right]^+ X^- \rightleftarrows ROH + NO^+X^-$$

Нитриты (например, амилнитрит) применяют в органическом синтезе в качестве нитрозирующих реагентов. Они являются физиологически активными соединениями — их используют в медицине для расширения сосудов и резкого понижения кровяного давления.

В. НИТРАТЫ

Нитратами называют эфиры азотной кислоты:

$C_2H_5ONO_2$ — этилнитрат

Названия производных многоатомных спиртов образуют из названия спирта, например тринитрат глицерина.

Нитраты получают взаимодействием алканола (диола, триола и др.) с азотной кислотой в присутствии серной кислоты. Нитрующей частицей здесь, как и в реакциях нитрования аренов, является катион нитрония $NO_2^+HSO_4^-$:

$$R-\ddot{O}H + NO_2^+HSO_4^- \rightleftarrows \left[R-\ddot{O}\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right]^+ HSO_4^- \rightleftarrows R-\ddot{O}-NO_2 + H_2SO_4$$

Нитраты — бесцветные или слегка желтоватого цвета вещества, обычно жидкости с приятным запахом.

Нитраты термически нестабильны. Если в молекуле вещества несколько нитратных группировок, оно разлагается со взрывом. Первичным процессом разложения является гомолитический разрыв слабой связи N—O:

$$R-O-NO_2 \longrightarrow RO\cdot + \cdot NO_2$$

Тринитрат глицерина («нитроглицерин») легко образуется из глицерина и смеси азотной и серной кислоты:

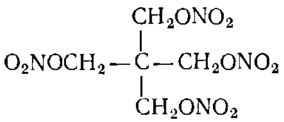
$$\begin{matrix}CH_2-&CH-&CH_2\\ |&|&|\\ ONO_2&ONO_2&ONO_2\end{matrix}$$

тринитрат глицерина

Это маслянистая бесцветная жидкость, ее плотность $d_{15}^{20}=1{,}596$. Одно из мощнейших взрывчатых веществ, которое взрывается от сильного нагревания и от удара. Непосредственное использование нитроглицерина в качестве взрывчатого вещества очень опасно; на его основе изготовляют динамит и другие взрывчатые материалы. Нитроглицерином пропитывают пористые минералы, древесную муку, древесный уголь, нитрат натрия. При растворении в нитроглицерине нитроцеллюлозы получают желатинизированный нитроглицерин, который тоже применяют для изготовления динамита и пороха (А. Нобель, 1870 —1880).

Нитроглицерин применяется в медицине для расширения кровеносных сосудов и кратковременного понижения кровяного давления. В больших дозах он вызывает противоположный эффект и сильные головные боли.

Тетранитрат пентаэритрита — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 141. . .142 °С. Одно из мощнейших взрывчатых веществ, взрывается от сильного нагревания и от удара. Применяют в военной технике.



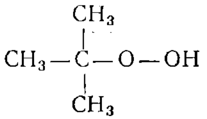
Оказывает физиологическое действие, подобное действию нитроглицерина.

Нитраты целлюлозы («нитроцеллюлоза») образуются из целлюлозы (гл. XXIX. В.5).

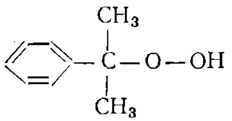
Г. ГИДРОПЕРОКСИДЫ И ПЕРОКСИДЫ

Гидропероксиды и пероксиды являются органическими производными неорганической кислоты — пероксида водорода НООН:

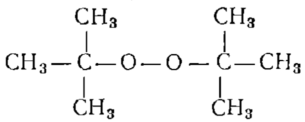
$CH_3—O—OH$ метилгидропероксид, гидропероксиметан



трет-бутилгидропероксид



кумилгидропероксид



ди-*трет*-бутилпероксид

Гидропероксиды и пероксиды образуются при алкилировании пероксида водорода или его солей. В присутствии сильных кислот алканолы алкилируют 80%-ный или более концентрированный

пероксид водорода:

$$ROH + HOOH \xrightarrow{H^+X^-} ROOH + H_2O$$

$$ROH + ROOH \xrightarrow{H^+X^-} ROOR + H_2O$$

Наибольшей алкилирующей способностью обладают третичные спирты, что согласуется с бóльшей устойчивостью разветвленных карбокатионов.

Удобно алкилировать пероксид водорода в щелочной среде сильными алкилирующими реагентами (например, диалкилсульфатами):

$$HOO^-Na^+ + \overset{\delta+}{R}—\overset{\delta-}{O}SO_2OR \longrightarrow ROOH + Na^{+\,-}OSO_2OR$$

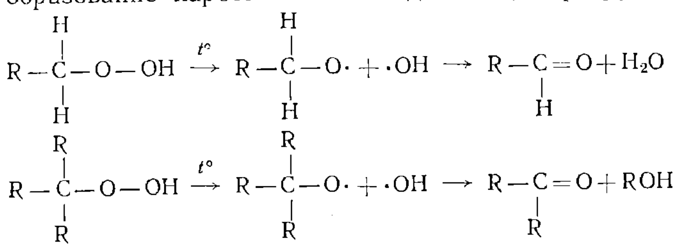
В некоторых случаях гидропероксиды удается выделить при окислении углеводородов (см. с. 98).

Гидропероксиды и пероксиды представляют собой бесцветные жидкие или кристаллические вещества, очень нестойкие. Многие при сильном нагревании или ударе разлагаются со взрывом. Разложение обычно начинается гомолитическим разрывом связи О—О. Эта связь является наиболее слабым местом в молекуле. Энергия связи только ~143 кДж/моль (слабее связи N—O)

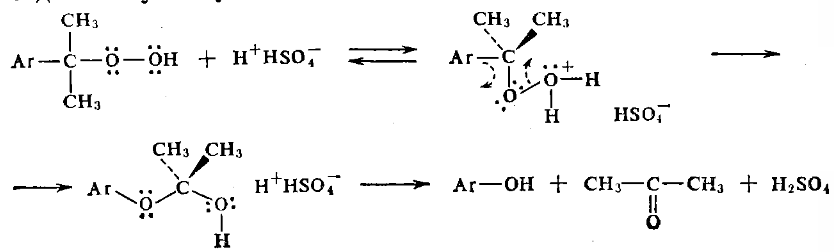
$$R—O—O—R^1 \longrightarrow RO\cdot + \cdot OR^1$$

Гидропероксиды являются слабыми ОН-кислотами (сравнимы по кислотности с фенолами), в щелочной среде их можно алкилировать и ацилировать.

При термическом разложении гидропероксидов образуются свободные радикалы, которые инициируют полимеризацию ненасыщенных соединений и другие реакции. Сами алкоксильные радикалы могут претерпевать различные дальнейшие реакции — образование карбонильных соединений, перегруппировки:



Интересные внутримолекулярные перегруппировки гидропероксидов могут осуществляться в кислой среде:



Эта реакция имеет важное значение для получения фенолов (метод Удриса — Сергеева).

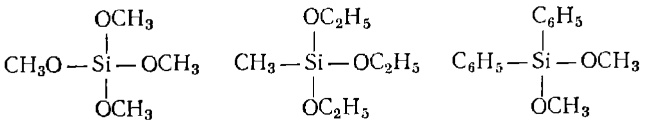
Трет-бутилгидропероксид — бесцветная жидкость с острым запахом, т. кип. 35—37 °С (при 2,3—2,4 кПа). Получают его из *трет*-бутилового спирта. Взрывается при температуре выше 60 °С. Используют в качестве инициатора для реакций полимеризации и как окислитель при получении эпоксидов.

Кумилгидропероксид — бесцветная жидкость с т. кип. 60 °С (26,6 Па). При 170 °С взрывается. Получают окислением кумола кислородом воздуха. Применяют главным образом для получения фенола и ацетона по методу Удриса — Сергеева.

Ди-трет-бутилпероксид — бесцветная жидкость с т. кип. 111 °С. Получают его из *трет*-бутилгидропероксида. Широко применяется в качестве инициатора полимеризации.

Д. ЭФИРЫ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Кремниевая кислота и кремнийорганические кислоты образуют ряд эфиров. Например:



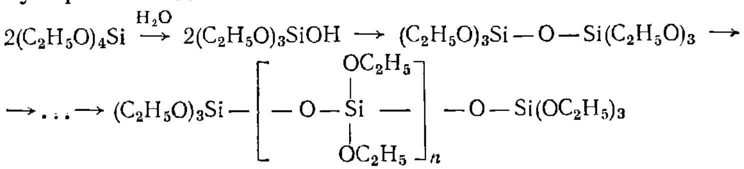
тетраметоксисилан метилтриэтоксисилан дифенилдиметоксисилан

Получают эфиры этих кислот взаимодействием галогенпроизводных кремния и гидроксилпроизводных углеводородов в присутствии оснований:

$$n\text{ROH} + \text{X}_n\text{SiR}^1_{4-n} + n\text{:B} \longrightarrow (\text{RO})_n\text{SiR}^1_{4-n} + n\text{HB}^+\text{X}^-$$

Тетраэтоксисилан — бесцветная жидкость с т. кип. 165,5 °С, плотность $d_4^{20}=0{,}933$. В воде не растворяется.

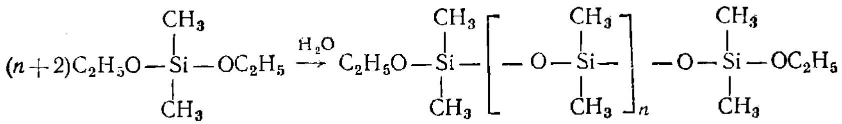
В присутствии кислот или оснований тетраэтоксисилан постепенно гидролизуется, в результате чего образуются высокомолекулярные соединения со связью Si—O—Si (силоксаны):



При гидролизе в избытке воды образуются также кремниевая кислота и SiO_2.

Тетраэтоксисилан является также исходным веществом для синтеза различных кремнийорганических соединений.

Диметилдиэтоксисилан — бесцветная жидкость с т. кип. 111 °С, плотность $d_4^{20}=0{,}890$. При гидролизе диметилдиэтоксисилана образуются полисилоксаны:



Свойства полисилоксанов рассмотрены в гл. XII.

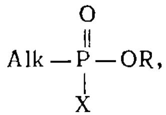
Е. ЭФИРЫ ФОСФОРНЫХ И ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

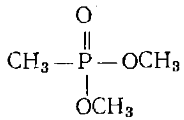
Возможны различные типы эфиров фосфорных и фосфорорганических кислот. Наиболее важные из них:

а) фосфиты $P(OR)_3$, например триэтилфосфит $P(OC_2H_5)_3$;

б) фосфаты $O{=}P(OR)_3$, например трифенилфосфат $O{=}P(OC_6H_5)_3$;

в) тиофосфаты $S{=}P(OR)_3$, например триметилтиофосфат $S{=}P(OCH_3)_3$;

г) алкилфосфонаты , например диметилметилфосфонат, или диметиловый эфир метилфосфоновой кислоты:



Эфиры этих кислот получают главным образом из галогенпроизводных фосфора и гидроксилпроизводных углеводородов в присутствии оснований, например:

$$3\text{ROH} + \text{PCl}_3 + 3\text{:B} \longrightarrow \text{P(OR)}_3 + 3\text{HB}^+\text{Cl}^-$$

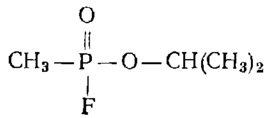
$$\text{ROH} + \text{X}{=}\text{PCl}_3 + \text{:B} \longrightarrow \text{X}{=}\text{PCl}_2\text{(OR)} + \text{HB}^+\text{Cl}^- \xrightarrow[\text{:B}]{\text{R}^1\text{OH}} \text{X}{=}\text{PCl(OR)(OR}^1)$$

Эфиры алкилфосфоновых кислот получают из фосфитов и галогеналканов перегруппировкой Арбузова (см. гл. XIII. 2.3). Ниже рассмотрены некоторые наиболее важные представители.

Триэтилфосфит — бесцветная жидкость с т. кип. 57 °С (2,5 кПа). Это одно из основных исходных веществ для получения других соединений фосфора. При его окислении образуется триэтилфосфат, при взаимодействии с серой — триэтилтиофосфат, в реакции с галогеналканами образуются эфиры алкилфосфоновых кислот.

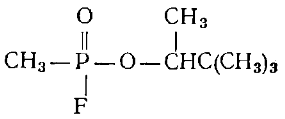
Диэтил(β-этилмеркаптоэтил)тиофосфат (меркаптофос) $S{=}P(OC_2H_5)_2(OCH_2CH_2SC_2H_5)$ является эффективным инсектицидом.

Изопропиловый эфир фторангидрида метилфосфоновой кислоты (зарин)



представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 151,5 °С, плотность $d_4^{20}=1{,}094$. Растворим в воде. Является сильнейшим ядом нервно-паралитического действия для всех теплокровных организмов. Смертельная концентрация для человека 0,2 мг в 1 л воздуха.

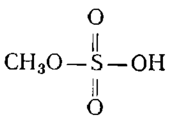
Пинаколиновый эфир фторангидрида метилфосфоновой кислоты (зоман)



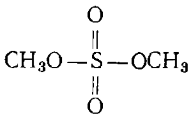
бесцветная жидкость с т. кип. 42 °С (26 Па), плотность $d_4^{20}=1{,}013$, мало растворим в воде. Сильнейший яд нервно-паралитического действия.

Ж. ЭФИРЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота образует два ряда эфиров — гидросульфаты и сульфаты:

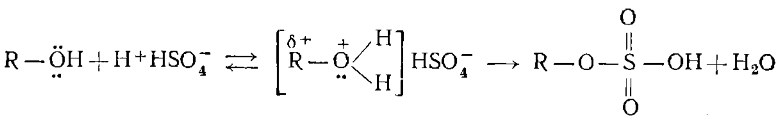


метилгидросульфат (метилсульфат)



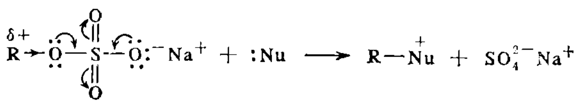
диметилсульфат

Образование кислых эфиров (гидросульфатов) происходит очень легко при растворении спиртов в концентрированной серной кислоте (фенолы и другие аренолы так не реагируют, недостаточна О-основность):

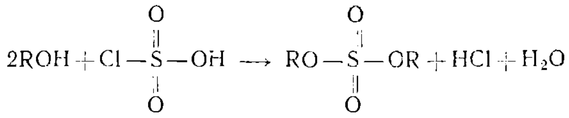


Гидросульфаты образуются также при растворении алкенов в концентрированной серной кислоте (гл. II. 4.2).

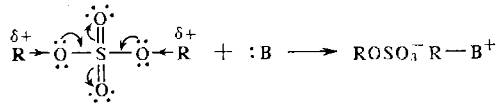
Алкилгидросульфаты являются сильными кислотами и образуют соли. При взаимодействии с нуклеофильными реагентами они выступают в качестве алкилирующих реагентов, так как содержат сильнополярную связь R—O:



Диалкилсульфаты образуются при взаимодействии алканолов с хлорсульфоновой кислотой или олеумом:



Диалкилсульфаты принадлежат к сильным электрофильным реагентам, так как содержат полярную связь С—О. Их используют как алкилирующие реагенты:



Диметилсульфат — бесцветная жидкость с т. кип. 188,5 °С, плотность $d_4^{15}=1{,}3332$. Мало растворим в воде (2,8%), хорошо растворим в органических растворителях.

Получают диметилсульфат из метанола и олеума. Он широко применяется в качестве метилирующего реагента.

Диметилсульфат очень ядовит, проникает в организм как через дыхательные пути, так и через кожу.

Диэтилсульфат представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 210 °С, плотность $d_4^{15}=1{,}1842$. В воде не растворяется. Получают его из этанола и олеума или насыщая концентрированную серную кислоту этиленом под давлением 1 МПа (10 атм).

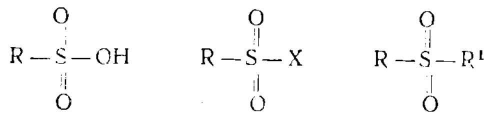
Диэтилсульфат широко применяют в качестве этилирующего реагента. Он очень ядовит.

Сераорганические соединения

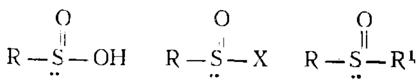
Соединения, содержащие в молекуле связь C—S, обычно называются сераорганическими соединениями.

Эти соединения рассмотрены здесь в последовательности от высших степеней окисления атома серы к более низким.

1. Сульфоновые кислоты, их производные и сульфоны:



2. Сульфиновые кислоты, их производные и сульфоксиды:



3. Сульфеновые кислоты и их производные:

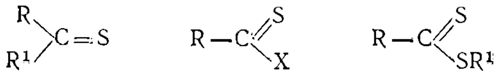
$R-\ddot{\underset{..}{S}}-OH \qquad R-\ddot{\underset{..}{S}}-X$

4. Тиолы (меркаптаны): $R-\ddot{\underset{..}{S}}-H$

5. Сульфиды, дисульфиды и полисульфиды:

$R-\ddot{\underset{..}{S}}-R^1 \qquad R-\ddot{\underset{..}{S}}-\ddot{\underset{..}{S}}-R^1 \qquad R-[-\ddot{\underset{..}{S}}-]_n-R^1$

Известны также сераорганические соединения со связью C=S, например тиокарбонильные соединения, тио- и дитиокислоты и их производные — сложные эфиры, амиды (гл. XXXIII.3):



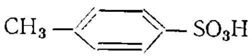
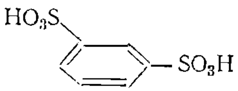
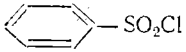
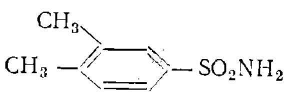
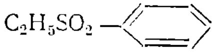
Глава XVIII

СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ И СУЛЬФОНЫ

Сульфоновые кислоты и сульфоны можно рассматривать как производные серной кислоты, в молекуле которой одна или обе гидроксильные группы замещены углеводородными остатками. Производными сульфоновых кислот являются их эфиры, амиды, хлорангидриды.

Названия этих соединений образуют от названий углеводорода и серусодержащей функциональной группы.

Номенклатура ИЮПАК рекомендует образовывать названия на основе *сульфоновые кислоты*. Часто употребляется также название *сульфокислоты*:

CH_3SO_3H	метансульфоновая кислота (метансульфокислота)
	*п*-толуолсульфоновая кислота (*п*-толуолсульфокислота)
	1,3-бензолдисульфоновая кислота
$C_2H_5SO_3^-Na^+$	этансульфонат натрия
	бензолсульфонилхлорид (бензолсульфохлорид)
$C_3H_7SO_2OCH_3$	метилпропансульфонат (метиловый эфир пропансульфоновой кислоты)
	3,4-диметилбензолсульфонамид
	этилфенилсульфон (этилсульфонилбензол)

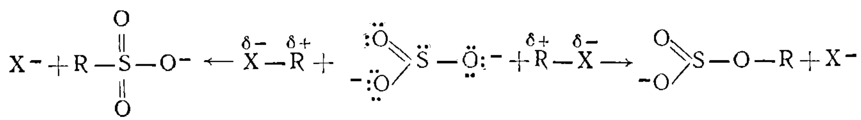
1. Сульфоновые кислоты. Методы получения алкансульфоновых и аренсульфоновых кислот несколько различаются. Прямое сульфирование алканов и циклоалканов почти во всех случаях осуществляется по свободнорадикальному механизму (сульфоокисление, см. гл. I.4.1):

$$R-H \xrightarrow[h\nu]{SO_2;\ O_2} R-SO_3H$$

Арены легко сульфируются концентрированной серной кислотой или олеумом (см. гл. VI. A.4.1):

$$Ar-H \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4} Ar-SO_3H$$

Сульфонаты образуются при взаимодействии сульфитов с алкилирующими и арилирующими реагентами (галогенуглеводороды с подвижным галогеном, эфиры неорганических кислот):



В качестве побочных продуктов могут образоваться соли кислых эфиров сернистой кислоты. Сульфит-ион является анионом с двумя реакционными центрами (амбидентный анион).

Чистые сульфоновые кислоты могут быть получены простым гидролизом сульфонилхлоридов, которые являются наиболее доступными производными:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{\underset{\|}{S}}}}-Cl + H_2O \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{\underset{\|}{S}}}}-OH + HCl$$

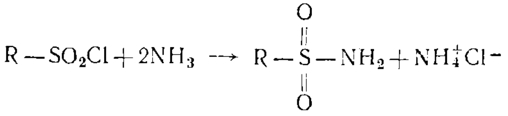
2. Производные сульфоновых кислот. Сульфонилхлориды получают из углеводородов прямым методом. Алканы и циклоалканы сульфохлорируют (см. гл. I.4.1):

$$R-H \xrightarrow[h\nu]{SO_2;\ Cl_2} R-SO_2Cl$$

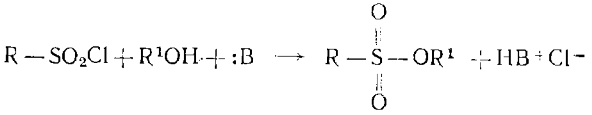
Арены сульфохлорируют избытком хлорсульфоновой кислоты:

$$Ar-H + 2ClSO_3H \longrightarrow Ar-SO_2Cl + HCl + H_2SO_4$$

Сульфонилхлориды являются исходными для получения других производных:

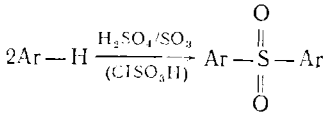


сульфонамиды



эфиры сульфоновых кислот

3. Сульфоны. Сульфоны образуются в качестве побочных продуктов в реакциях сульфирования. При повышении температуры реакции и использовании более эффективных сульфирующих реагентов удается превращать арены в диарилсульфоны:



Сульфоны легко образуются в реакции сульфонилирования (аналог реакции ацилирования по методу Фриделя — Крафтса):

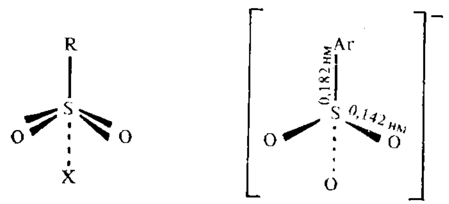
$$ArSO_2Cl + Ar^1-H \xrightarrow{AlCl_3} Ar-SO_2-Ar^1 + HCl$$

Сульфоны являются конечными продуктами окисления сульфидов (гл. XX.3).

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Сульфоновые кислоты и их производные — бесцветные вещества, большинство из них кристаллические, растворимые в воде.

Сульфонат-ион имеет тетраэдрическое строение, углы между связями 108—110°:

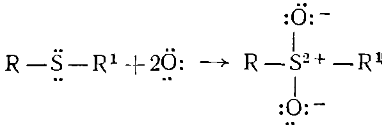


($X = OH$, O^-, Cl, NH_2, OR', R')

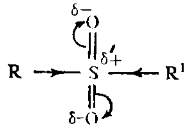
Все три связи S—O одинаковые и отрицательный заряд делокализован по всем трем кислородным атомам.

Какова природа связи S=O, является ли она чистой семиполярной связью $\overset{+}{S}-\overset{-}{O}$ или полярной двойной связью? Формально ее

структуру можно изобразить с помощью семиполярных связей, например:



В то же время атом серы имеет незаполненные 3*d*-орбитали, которые могут быть использованы для делокализации электронных пар кислородных атомов. Так образуется полярная двойная связь: $\overset{\delta+}{S}=\overset{\delta-}{O}$, где $\delta = 0{,}5...0{,}6$. Это вытекает из значений дипольных моментов связей S=O ($\mu \approx 10 \cdot 10^{-30}$ Кл·м или 3D). Если бы связь была чисто семиполярной, дипольный момент был бы равен $20 \times \times 10^{-30}$—$23 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (~6—7D).



Группировка SO_2 является сильным электроноакцептором, проявляет —*I*- и —*M*-эффекты.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Сульфоновые кислоты и их соли. Сульфоновые кислоты являются очень сильными кислотами, в водных растворах они целиком ионизированы:

$$R-SO_3H + H_2O \rightleftarrows R-SO_3^- + H_3O^+$$

По кислотности сульфоновые кислоты сравнимы с серной кислотой. Наиболее сильной из них является трифторметансульфоновая кислота CF_3SO_3H.

Эти кислоты образуют устойчивые соли. В большинстве случаев натриевые соли осаждаются из водных растворов сульфоновых кислот прибавлением хлорида натрия до насыщения («высаливание» сульфоновых кислот):

$$RSO_3H + NaCl \rightleftarrows RSO_3Na + HCl$$

Сульфогруппа связана с углеродным атомом не очень прочно и может быть отщеплена двумя способами. Во-первых, при взаимодействии с электрофильными реагентами. Это главным образом характерно для аренсульфоновых кислот:

$$Ar-SO_3H + E^+X^- \longrightarrow Ar-E + XSO_3H$$

Реакция связана с электрофильной атакой Ar—SO_3H, в результате чего образуется σ-комплекс (см. гл. VI. А.4.1), который стабилизируется отщеплением XSO_3H. Например, в водных растворах кис-

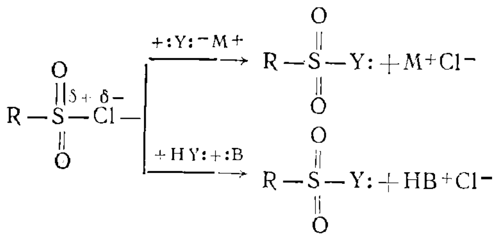
лот при 120—150 °С аренсульфоновые кислоты образуют арены и серную кислоту.

Во-вторых, сульфогруппа может быть замещена на другую при действии нуклеофильных реагентов. Такие реакции давно известны в ряду аренсульфоновых кислот, например сплавление со щелочью для получения фенолов:

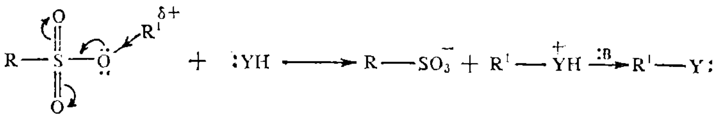
$$Ar—SO_3Na + Na^+{:}Y^- \longrightarrow Ar—Y + Na_2SO_3$$

В результате электроноакцепторных свойств сульфогруппы углеродный атом аренового остатка приобретает некоторый положительный заряд, что облегчает атаку нуклеофильного реагента и отщепление сульфогруппы в виде сульфит-иона. Но для реакции необходимы весьма жесткие условия, температура 250. . .300 °С. Так получаются фенолы (Y=OH), могут быть получены нитрилы (Y=CN), амины (Y=NH_2).

2. Производные сульфоновых кислот. *Сульфонилхлориды* характеризуются выраженными электрофильными свойствами и легко взаимодействуют с различными нуклеофилами. Они служат исходными веществами для получения эфиров, амидов, гидразидов и других производных:

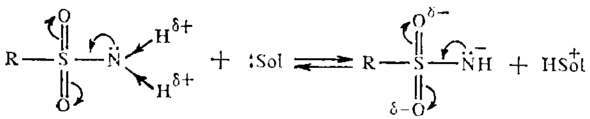


Сульфонаты (эфиры сульфоновых кислот) являются хорошими алкилирующими реагентами, сравнимыми с диметилсульфатом:

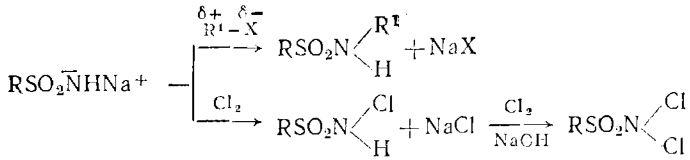


Их используют в органическом синтезе.

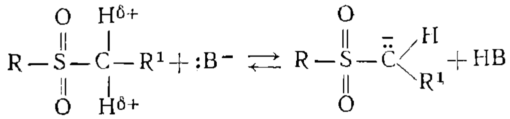
Сульфонамиды — весьма инертные соединения. Они представляют собой слабые NH-кислоты, растворяются в щелочах:



Сульфонамид-анион является делокализованным анионом и имеет нуклеофильные свойства. Его можно алкилировать, галогенировать:

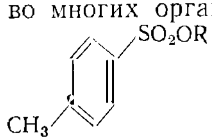


3. Сульфоны, особенно диарилсульфоны,— химически весьма инертные и термически стабильные соединения. Сульфоновая группа имеет сильные электроноакцепторные свойства и способна делокализовать неподеленную электронную пару карбаниона. Алкилсульфоны являются слабыми CH-кислотами (pK_a≈21. . .23):



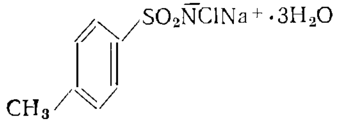
4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

п-Толуолсульфоновая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 104 °С (моногидрат), очень хорошо растворимое в воде. Ее получают сульфированием толуола или гидролизом *п*-толуолсульфонилхлорида. Ее применяют в качестве кислого катализатора во многих органических реакциях, так как она растворима во многих органических растворителях.



Алкил-п-толуолсульфонаты (тозилаты) — бесцветные кристаллические вещества; т. пл. для R=CH_3 28 °С, для R=C_2H_5 32 °С. В воде не растворяются. Получают из тозилхлорида и алканолов в присутствии щелочи. Используют в качестве хороших алкилирующих реагентов.

п-Толуолсульфонамид — бесцветное кристаллическое вещество с т.пл. 138 °С, мало растворимое в воде, растворяется в щелочи. При хлорировании образует N-хлорсульфонамиды. Широкое применение нашла натриевая соль N-хлор-*п*-толуолсульфонамида (хлорамин-Т).



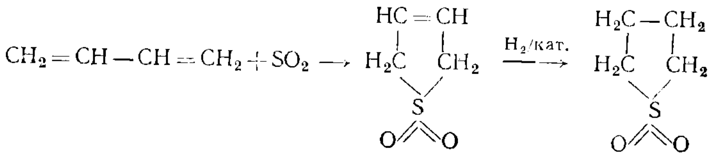
хлорамин-Т

Хлорамин-Т является дезинфицирующим и дегазационным средством, действует как сильный окислитель.

Синтетические моющие средства содержат смесь солей различных сульфоновых кислот. При сульфировании смеси алканов с чис-

лом углеродных атомов C_{10}—C_{20} получают смесь алкансульфоновых кислот и их солей («мерсоляты»). Они являются хорошими поверхностно-активными веществами и моющими средствами. При сульфировании алкилбензолов или алкилнафталинов с длинными алкильными группами C_6—C_{15} получают алкиларенсульфоновые кислоты, соли которых являются хорошими моющими средствами («сульфонолы»).

Тетраметиленсульфон (сульфолан) — бесцветное кристаллическое вещество. Он плавится при 28 °С и кипит при 283 °С, имеет большой дипольный момент ($\mu = 16 \cdot 10^{-30}$ Кл·м или 4,8D) и диэлектрическую константу ($\varepsilon = 44$). С водой смешивается. Получают его из бутадиена и SO_2:



Тетраметиленсульфон — отличный растворитель, растворяет также некоторые неорганические соли. Он сольватирует катионы вследствие электронодонорного действия кислородных атомов. Служит реакционной средой для проведения реакций нуклеофильного замещения.

Глава XIX

СУЛЬФИНОВЫЕ И СУЛЬФЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ. СУЛЬФОКСИДЫ

Сульфиновые кислоты и сульфоксиды можно рассматривать как производные сернистой кислоты, в которой одна или две гидроксильные группы замещены углеводородными остатками.

Примеры номенклатуры:

CH_3SO_2H	метансульфиновая кислота
$C_6H_5S_2^-ONa^+$	бензолсульфинат натрия
$CH_3\underset{\underset{O}{\downarrow}}{S}CH_3$	диметилсульфоксид
$CH_3\underset{\underset{O}{\downarrow}}{S}C_6H_5$	метилфенилсульфоксид (метилсульфинилбензол)

Сульфеновые кислоты и их производные соответствуют формуле R—S—X. Например:

CH_3SOH	метансульфеновая кислота
C_6H_5SCl	бензолсульфенилхлорид

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Сульфиновые кислоты получают мягким восстановлением сульфонилхлоридов:

$$R-SO_2Cl \xrightarrow{[H]} R-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{S}-OH$$

Общий метод получения сульфиновых кислот заключается в реакции металлорганических соединений с SO_2:

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Mg}X + O{=}\overset{\delta+}{S}{=}O \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-OMgX \xrightarrow{H^+} R-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-OH$$

2. Сульфоксиды получают окислением сульфидов, обычно разбавленной азотной кислотой или оксидами азота:

$$R-\ddot{S}-R^1 \xrightarrow{[O]} R-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{..}{S}}-R^1$$

3. Сульфеновые кислоты можно получить из сульфенилхлоридов:

$$R-SCl + Na^+OH^- \longrightarrow R-SOH + Na^+Cl^-$$

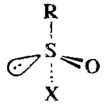
Сульфеновые кислоты являются слабыми OH-кислотами, легко окисляются.

Сульфенилхлориды получают хлорированием тиолов или дисульфидов:

$$2R-SH \xrightarrow{Cl_2} 2R-SCl \xleftarrow{Cl_2} R-S-S-R$$

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Сульфиновые кислоты, их соли и сульфоксиды представляют собой бесцветные жидкие или кристаллические вещества, растворяющиеся в воде.



Молекулы имеют пирамидальную конфигурацию, углы CSO и OSX приближаются к тетраэдрическим (95—105°).

В отличие от сульфоновых кислот и сульфонов в молекуле сульфиновых кислот вместо одного кислородного атома находится неподеленная электронная пара. Поэтому атом серы является асимметрическим (если $R \neq X$), а молекула — хиральной.

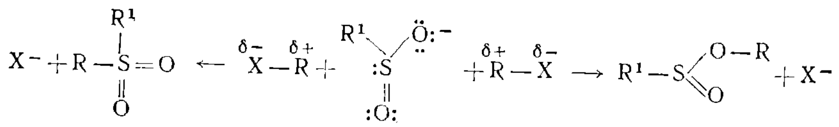
Сульфиновые кислоты и сульфоксиды содержат полярную связь S=O. Сульфоксиды обладают большими дипольными моментами ($\mu = 12,7 \cdot 10^{-30}$. . .$13,4 \cdot 10^{-30}$, или 3,8. . .4,0D). Дипольные моменты сульфоксидов больше, чем дипольные моменты связи S=O ($\sim 10 \times 10^{-30}$ Кл·м, или 3,0D), что объясняется дополнительным электронодонорным действием углеводородных остатков.

1. Сульфиновые кислоты являются более слабыми, чем сульфоновые (pK_a=2,5. . .3). В водных растворах они ионизируются, легко образуют соли:

$$RSO_2H + H_2O \rightleftarrows RSO_2^- + H_3O^+$$

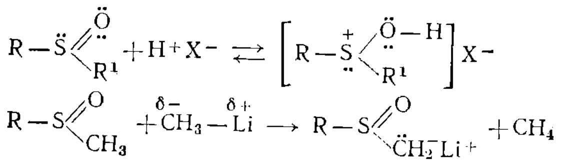
Сульфиновые кислоты являются нестабильными соединениями. Они легко окисляются и образуют сульфоновые кислоты.

При алкилировании сульфинат-иона образуется два изомерных продукта: эфир сульфиновой кислоты и сульфон, так как сульфинат-ион является амбидентным анионом с двумя реакционными центрами:



Обычно преимущественно образуются сульфоны.

2. Сульфоксиды. Сульфоксиды обладают свойствами слабых оснований и очень слабых СН-кислот:



При действии металлорганических соединений образуется стабилизированный карбанион.

Диметилсульфоксид $(CH_3)_2S{=}O$ — бесцветная жидкость. Он кипит при 189 °С с постепенным разложением, поэтому его перегоняют в вакууме. Полярное соединение, дипольный момент $\mu = 13\cdot10^{-30}$ Кл·м или 3,9D, диэлектрическая постоянная ε=48,9. С водой смешивается неограниченно. Получают в промышленности окислением диметилсульфида.

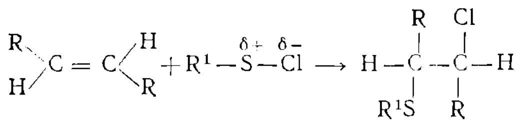
Диметилсульфоксид широко используют в качестве растворителя — он растворяет и неорганические соли. Ввиду большой полярности его называют биполярным апротонным растворителем. Хорошо сольватирует различные катионы и тем самым активирует анионы. В растворе диметилсульфоксида хорошо протекают реакции нуклеофильного замещения.

3. Сульфеновые кислоты являются соединениями нестабильными и весьма мало изученными. Некоторые из них встречаются в природе. Пропен-1-сульфеновая кислота $CH_3CH{=}CHSOH$ содержится в луке и вызывает слезоточивое действие.

Сульфенилхлориды содержат сильнополярную связь S—Cl и являются активными электрофильными реагентами:

$$R-\overset{\delta+}{S}-\overset{\delta-}{Cl} + Na^+Y^- \longrightarrow R-S-Y + Na^+Cl^-$$

Сульфенилхлориды присоединяются к алкенам и алкинам и дают продукты *транс*-присоединения:



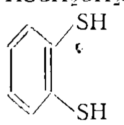
Глава XX

ТИОЛЫ, СУЛЬФИДЫ И ДИСУЛЬФИДЫ

Тиолы можно рассматривать как производные сероводорода, в котором один атом водорода замещен углеводородным остатком. Они являются аналогами алканолов, алкенолов и фенолов, в молекулах которых атом кислорода замещен серой.

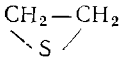
Номенклатура тиолов подобна номенклатуре гидроксилпроизводных, только вместо суффикса *-ол* применяется *-тиол* или вместо префикса *гидрокси-* (*окси-*) применяется *меркапто-*. Иногда эти соединения называют меркаптанами, тиоспиртами, тиофенолами. Номенклатура ИЮПАК использование этих названий не рекомендует.

Примеры номенклатуры:

CH_3SH	метантиол (метилмеркаптан)
C_6H_5SH	меркаптобензол (тиофенол)
$HSCH_2CH_2SH$	1,2-этандитиол
	1,2-димеркаптобензол
$C_2H_5S^-Na^+$	этантиолят натрия (этилмеркаптид натрия)

Сульфиды и дисульфиды являются производными сероводорода H_2S и H_2S_2, в которых оба атома водорода замещены углеводородными остатками. Они являются аналогами простых эфиров и пероксидов, в которых вместо атома кислорода находится сера.

Примеры номенклатуры:

CH_3SCH_3	диметилсульфид (метилтиометан)
$C_6H_5SCH_3$	метилфенилсульфид (метилтиобензол)
$C_2H_5SSC_2H_5$	диэтилдисульфид
	эпитиоэтилен (этиленсульфид)

Иногда сульфиды называют *тиоэфирами*, но это название номенклатура ИЮПАК не рекомендует.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Алкантиолы получают реакциями алкилирования сероводорода и его солей:

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X}+Na^{+}\,{}^{-}SH \longrightarrow R-SH+Na^{+}X^{-}$$

$$R-OH+H_2S \xrightarrow[ThO_2]{400^\circ C} R-SH+H_2O$$

В лабораторной практике часто применяют реакцию алкилирования тиомочевины и расщепления полученных тиурониевых солей щелочью (гл. XXXV. Г.2).

2. Арентиолы обычно получают восстановлением аренсульфонилхлоридов:

$$ArSO_2Cl \xrightarrow{[H]} Ar-SH$$

3. Сульфиды получают алкилированием алкан(арен)тиолятов или неорганических сульфидов:

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X}+R^1-\ddot{\underset{..}{S}}{:}^{-}Na^{+} \longrightarrow R-\ddot{\underset{..}{S}}-R^1+Na^{+}X^{-}$$

$$2\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X}+Na^{+}{:}\ddot{\underset{..}{S}}{:}^{2-}Na^{+} \longrightarrow R-\ddot{\underset{..}{S}}-R+2Na^{+}X^{-}$$

$$R-OH+H_2S \xrightarrow[Al_2O_3]{300-400^\circ C} R-S-R+H_2O$$

Для получения диарилсульфидов используют реакцию галогенидов серы с аренами в присутствии кислот Льюиса:

$$2Ar-H+S_2Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} Ar-S-Ar+S+2HCl$$

4. Дисульфиды получают окислением тиолятов или алкилированием неорганических дисульфидов:

$$2R-S^{-}Na^{+} \xrightarrow{[O]} R-S-S-R$$

$$2\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X}+Na^{+}\,{}^{-}S-S^{-}Na^{+} \longrightarrow R-S-S-R+2Na^{+}X^{-}$$

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

1. Тиолы представляют собой бесцветные соединения с чрезвычайно неприятным запахом, который обнаруживается уже в ничтожных концентрациях. Например, запах метантиола в воздухе чувствуется уже в разбавлении 1 : 4·10⁸. Алкантиолы содержатся в кишечных газах человека и животных, в зловонных выделениях некоторых животных.

Связь S—H менее полярна, чем связь O—H, поэтому у тиолов слабее межмолекулярные водородные связи и ниже температуры кипения, чем у соответствующих кислородных аналогов (табл. 36).

Дипольные моменты алкантиолов ($4{,}3\cdot10^{-30}$—$5\cdot10^{-30}$ Кл·м или 1,3—1,5 D) незначительно меньше, чем дипольные моменты алкано-

Таблица 36. **Физические константы некоторых тиолов**

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3SH	—123	7,6	0,868	—
C_2H_5SH	—121	34,7	0,840	1,4305
н-$C_5H_{11}SH$	—75,7	126	0,857	1,4467
C_6H_5SH	—	169	1,078	1,587

лов, но поляризуемость значительно больше. Например, молярные рефракции $R_O=1{,}64$, $R_S=7{,}69$.

Электронная система атома серы значительно подвижнее. Это отражается и на энергии ионизации. Тиолы являются более сильными электронодонорами. Например, ЭИ для CH_3SH равен 9,44 эВ, для CH_3OH — 10,8 эВ, для C_6H_5SH — 8,25 эВ.

В молекулах тиолов угол CSH равен 100 . . . 104°, что меньше, чем угол COH в алканолах.

2. Сульфиды и дисульфиды являются бесцветными веществами с неприятным запахом, особенно у летучих дисульфидов. Их температуры кипения выше, чем у аналогичных простых эфиров и пероксидов. Диметилсульфид кипит при 38°С, а диэтилсульфид — при 92°С.

Сульфиды являются полярными соединениями, их полярность подобна полярности простых эфиров ($\mu=4{,}7\cdot10^{-30}$. . $5{,}3\cdot10^{-30}$ Кл·м или 1,4. . 1,6 D), несмотря на то, что связь C—S менее полярна, чем связь C—O. Предполагается, что причинами такого большого дипольного момента являются меньший валентный угол связи CSC (~100°) и эффект неподеленных электронных пар атома серы.

Неподеленные электронные пары являются весьма подвижными, сульфиды характеризуются более сильными электронодонорными свойствами. Энергия ионизации на 1 эВ ниже, чем у простых эфиров. Например, $C_2H_5OC_2H_5$ имеет ЭИ 9,6 эВ, а $C_2H_5SC_2H_5$ — 8,5 эВ.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

1. Тиолы. Реакции тиолов обусловлены главным образом ионизацией связи S—H и нуклеофильными свойствами атомы серы.

Тиолы являются SH-кислотами, при этом значительно более сильными, чем аналогичные OH-кислоты:

$$R-\overset{\delta-}{\ddot{\underset{..}{S}}}-\overset{\delta+}{H}+{:}B \longrightarrow R-\ddot{\underset{..}{S}}{:}^{-}+HB^{+}$$

Например, для C_2H_5SH pK_a=10,6, а для C_6H_5SH pK_a=6,5. Кислотность тиолов на 4. . 5 порядков выше, чем аналогичных гидроксилпроизводных, несмотря на то, что связь S—H является

менее полярной. По-видимому, повышенная кислотность объясняется особенностями электронной структуры аниона — тиолят-иона, в котором возможна бо́льшая, чем в алкоголят-ионе, делокализация отрицательного заряда (атомный радиус больше, имеются незаполненные d-орбитали).

Тиолы образуют стабильные соли (тиоляты, меркаптиды). Характерны тиоляты ртути, которые очень легко образуются и содержат ковалентную связь Hg—S.

Тиолы и особенно тиоляты легко окисляются. Первичным продуктом окисления является дисульфид, который может подвергаться дальнейшим превращениям. Характерным окислителем тиолов до дисульфидов является иод:

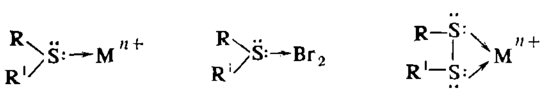
$$2R-SH \xrightarrow{I_2} R-S-S-R$$
$$2R-SH \xrightarrow{KMnO_4} 2RSO_3H$$

Тиолят-ион является сильным нуклеофилом, легко алкилируется:

$$R-S^-Na^+ + \overset{\delta+}{R^1}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow R-S-R^1 + Na^+X^-$$

Тиолы служат важными исходными для органического синтеза. Некоторые алкантиолы в небольших количествах добавляют к бытовому газу для обнаружения утечки.

2. Сульфиды и дисульфиды. Химические свойства сульфидов и дисульфидов определяются главным образом большой подвижностью электронной системы атома серы. Они легко образуют донорно-акцепторные комплексы с различными ионами металлов, с галогенами и другими кислотами Льюиса:



Но в то же время сульфиды являются очень слабыми основаниями: их основность примерно на два порядка меньше, чем соответствующих эфиров:

$$(CH_3)_2\ddot{S}: + H^+X^- \rightleftarrows \left[(CH_3)_2\ddot{S}-H\right]^+X^- \quad (pK_{BH^+} = -5{,}25)$$

Алкилирование осуществляется очень легко и образуются соли *сульфония*:

$$RR^1\ddot{S}: + \overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow \left[RR^1\ddot{S}-R^2\right]^+X^-$$

В этих реакциях резко выявляется несоответствие между основностью и нуклеофильностью атома серы в сульфидах. Он обладает малым сродством к протону, но большим сродством к атомам, имеющим высокую поляризуемость.

Соли сульфония — бесцветные вещества, легко растворимые в воде. Ион сульфония имеет пирамидальную конфигурацию, и в

случае трех различных заместителей атом серы становится асимметричным, т. е. возможно существование энантиомеров:



Соли сульфония в алкильной группе характеризуются повышенной CH-кислотностью. При взаимодействии их с металлорганическими соединениями образуется анион. Так как одновременно в молекуле имеется положительный заряд, образуется внутренняя соль (бетаин, или илид) (сравните с фосфонийилидами — гл. XIII. 3.2):

$$\left[CH_3-\underset{|}{\overset{CH_3}{S}}-CH_3\right]^+Br^- + \overset{\delta-}{C}H_3-\overset{\delta+}{Li} \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{S^+}-\overset{-}{\ddot{C}}H_2 + CH_4 + Li^+Br^-$$

бромид триметилсульфония; метилид диметилсульфония (метилендиметилсульфуран)

Сульфонийилиды принадлежат к стабилизированным карбанионам и используются в органическом синтезе.

Сульфиды легко окисляются с образованием сульфоксидов и сульфонов:

$$R-\ddot{S}-R^1 \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\ddot{S}}-R^1 \xrightarrow{[O]} R-\underset{O}{\overset{O}{S}}-R^1$$

Диметилсульфид представляет собой бесцветную летучую жидкость с неприятным запахом. Получают каталитически из метанола и сероводорода. Используют для производства диметилсульфоксида.

Бис(2-хлорэтил)сульфид $ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$ является бесцветной жидкостью с т. кип. 215°С. Его получают реакцией этилена с хлоридами серы. Очень токсичное вещество кожно-нарывного действия. В годы первой мировой войны использовался как боевое отравляющее вещество под названиями *иприт*, *горчичный газ*.

Азоторганические соединения

Соединения с простой связью C—N принадлежат к азоторганическим соединениям. Эти соединения рассмотрены здесь в последовательности от высших степеней окисления азота до низших, включая производные с двумя непосредственно связанными атомами азота:

нитросоединения	$R-NO_2$
нитрозосоединения	$R-\ddot{N}O$
гидроксиламины	$R-\ddot{N}(H)-OH$

амины и соли аммония $R-\ddot{N}H_2$ $\quad R-\ddot{N}(H)-R^1$ $\quad R-\ddot{N}(R^2)-R^1$ $\quad [R-N^+(R^1)(R_3)-R^2]X^-$

гидразины $R(R^1)\ddot{N}-\ddot{N}R^2(R^3)$

диазосоединения $R-\overset{+}{N_2}\overset{-}{X}$ $\quad R(R^1)CN_2$

азосоединения $R-\ddot{N}=\ddot{N}-R^1$

Соединения со связями C=N и C≡N рассматриваются соответственно как производные альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Глава XXI

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединения являются производными углеводородов, в молекуле которых один или несколько водородных атомов замещены группой NO_2 — *нитрогруппой*.

В основе классификации нитросоединений лежат тип углеводорода, состояние гибридизации углеродного атома и число нитрогрупп в молекуле. Здесь рассмотрены три основные группы:

1) нитроалканы и нитроциклоалканы [соединения со связью $C(sp^3)-NO_2$]: $C_nH_{2n+1}NO_2$; $C_nH_{2n+2-m}(NO_2)_m$; $(CH_2)_n\,HCNO_2$ (цикл);

2) нитроалкены [соединения со связью $C(sp^2)-NO_2$]:

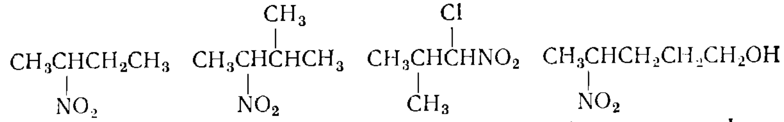
$$R(R^1)C=C(NO_2)R^2$$

3) нитроарены [соединения со связью $C(sp^2)-NO_2$]: $ArNO_2$; $C_6H_{6-m}(NO_2)_m$,

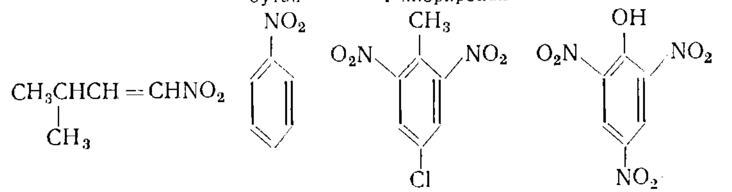
а также некоторые производные нитросоединений — галогеннитросоединения, нитроалканолы и нитрофенолы.

Название нитросоединения образуют из названия углеводорода и префикса *нитро-*. Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца цепи, к которому ближе расположена нитрогруппа, если нет более старших характеристических групп OH, NH_2, SO_3H, двойных и тройных связей или других заместителей. Заместители F, Cl, Br, I, алкильные группы, нитрогруппу в названии соединения располагают перед корнем в порядке алфавита, а нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе расположен заместитель, упоминающийся в названии первым. Если есть возможность выбора, руководствуются принципом наименьших локантов.

Примеры номенклатуры:



2-нитробутан; 2-метил-3-нитробутан; 2-метил-1-нитро-1-хлорпропан; 4-нитропентанол-1



3-метил-1-нитробутен-1; нитробензол; 4-хлор-2, 6-динитротолуол; 2, 4, 6-тринитрофенол (пикриновая кислота)

А. НИТРОАЛКАНЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Нитроалканы и нитроциклоалканы получают прямым нитрованием алканов и алкилированием неорганических нитритов и реже окислением других азотсодержащих соединений (нитрозосоединений, аминов).

1. Прямое нитрование алканов происходит при повышенной температуре в жидкой или газовой фазе разбавленной азотной кислотой или оксидами азота.

Нитрование алканов в жидкой фазе осуществил М. И. Коновалов (1899) при нагревании алканов с 10 — 25%-ной азотной кислотой в запаянных ампулах при 140—150°С:

$$R-H \xrightarrow[140-150^\circ C]{HNO_3;\ H_2O} R-NO_2$$

В качестве побочных продуктов образуются кетоны, карбоновые кислоты.

Нитрование в газовой фазе разработано Х. Гессом (1930). Пары алкана и азотной кислоты в специальных реакторах кратковременно (0,2—2 с) нагревают до 420—480°С и быстро охлаждают. Из метана образуется нитрометан. При нитровании этана, пропана или бутанов происходит разрыв связей С—С и образуется смесь нитроалканов, которая разделяется перегонкой:

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[420^\circ C]{HNO_3} \underset{9\ \%}{CH_3NO_2} + \underset{26\ \%}{CH_3CH_2NO} + \underset{32\ \%}{CH_3CH_2CH_2NO_2} + \underset{33\ \%}{CH_3CH(NO_2)CH_3}$$

Реакция прямого нитрования происходит по свободнорадикальному механизму. Свободные радикалы возникают в результате

термического расщепления азотной кислоты:

$$2HNO_3 \xrightarrow{t^\circ} O_2NO\cdot + \cdot NO_2 + H_2O$$
$$R-H + \cdot ONO_2 \longrightarrow R\cdot + HONO_2$$
$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow R-NO_2$$

Активным радикалом в этом процессе является $O_2NO\cdot$.

2. Алкилирование нитритов. При алкилировании нитрита серебра галогеналканом В. Мейеру (1872) удалось получить нитроалканы в смеси с алкилнитритами:

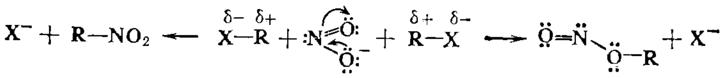
$$2R-Br + 2AgNO_2 \longrightarrow R-NO_2 + R-ONO + 2AgBr$$

Алкилировать можно также другие нитриты, например $NaNO_2$, KNO_2, нужно только подобрать соответствующие растворители. Самыми лучшими растворителями для этой цели являются биполярные апротонные, в которых сильно сольватируются катионы и, таким образом, активируется нитрит-ион. Таким растворителями являются диметилсульфоксид и диметилформамид $(CH_3)_2NCHO$ (гл. XXXIII.Д.4):

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X} + \overset{+}{Na}\overset{-}{NO_2} \xrightarrow{:Sol} R-NO_2 + Na^+X^-$$

В таких условиях получаются главным образом нитроалканы с незначительной примесью алкилнитритов.

Нитрит-ион является анионом с двойственной реакционной способностью (амбидентный анион с двумя реакционными центрами, подобно сульфит-иону и енолят-иону):



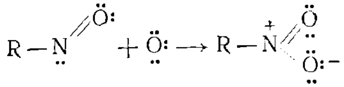
2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Нитроалканы являются бесцветными или желтоватыми жидкостями со слабым запахом или кристаллическими веществами (табл. 37).

Таблица 37. **Физические константы некоторых нитроалканов**

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3NO_2	−28,6	101,2	1,1382	1,3819
$CH_3CH_2NO_2$	−89,5	114,1	1,0506	1,3919
$CH_3CH_2CH_2NO_2$	−104,0	131,2	1,0014	1,4016
$CH_3CH(NO_2)CH_3$	−91,3	120,3	0,9884	1,3944
$O_2NCH_2CH_2NO_2$	40,0	135 (0,8 кПа)	1,45	1,4488
$HC(NO_2)_3$	25,0	45 (2,9 кПа)	1,615	
$C(NO_2)_4$	13,9	125,7	1,6306	1,4384

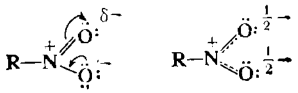
Для мононитроалканов характерны большие дипольные моменты ($10{,}5\cdot10^{-30}$. . .$12{,}6\cdot10^{-30}$ Кл·м или 3,15. . .3,7 D). Причина значительной полярности нитроалканов кроется в электронном строении нитрогруппы. Нитрогруппа содержит семиполярную связь. Образование семиполярной связи наглядно можно показать при помощи реакции окисления нитрозосоединения:



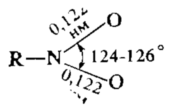
(см. также выше реакцию алкилирования нитрит-иона). В результате атом азота приобретает положительный заряд, а кислородный атом — отрицательный заряд.

Между атомами в семиполярной связи $=\overset{+}{N}-\ddot{O}:^-$ не может образоваться вторая связывающая орбиталь, так как атом азота не имеет энергетически соответствующей незаполненной орбитали. В этом заключается принципиальное отличие связи $=\overset{+}{N}-\ddot{O}:^-$ от связи $>\overset{\delta+}{S}=\overset{\delta-}{\ddot{O}}$ в сульфоновых кислотах, сульфонах и сульфоксидах, где атом серы имеет незаполненные *d*-орбитали.

Нитрогруппа является простой сопряженной π-электронной системой, в которой атом азота N^+ находится в состоянии sp^2-гибридизации, так же как один из кислородных атомов. Второй кислородный атом дает неподеленную электронную пару. Так образуется 4 π-электронная сопряженная система и обе связи N—O выравниваются, кислородные атомы становятся одинаковыми. Это изображается различными способами:



Выравнивание связей N—O подтверждается рентгеноструктурным анализом. Связь N—O в нитрогруппе короче связи N—O в гидроксиламине и N-оксидах (0,136 нм), но длиннее связи в нитрозогруппе N=O (0,115 нм).



Нитрогруппа содержит атомы с большим сродством к электрону (O, N^+). Нитрогруппа обладает значительным электроноакцепторным эффектом, —*I*- и —*M*-эффектами.

На рис. 90 приведены некоторые результаты расчета 4π-электронной системы нитрогруппы в приближении МО Хюккеля.

Высшая занятая молекулярная орбиталь (Ψ_2) расположена ниже, чем, например, в этилене, поэтому отрыв электрона происходит труднее. Низшая свободная МО (Ψ_3) также расположена весьма низко, что свидетельствует об электроноакцепторных свойствах.

Полная плотность π-электронов (q_r) свидетельствует об акцепторном действии атома кислорода (на каждом кислородном атоме избыток электронов на

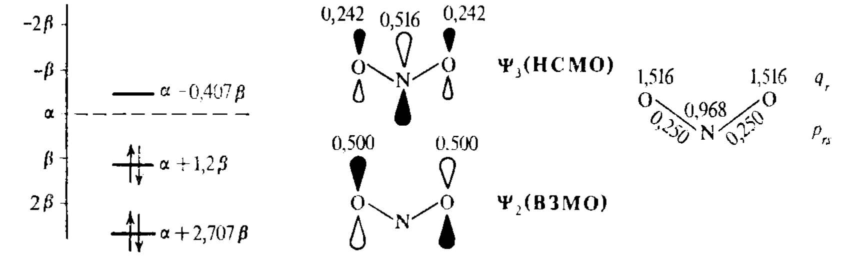


Рис. 90. Значения энергии МО, одноэлектронные плотности фронтальных орбиталей, плотность π-электронов и порядки π-связей нитрогруппы

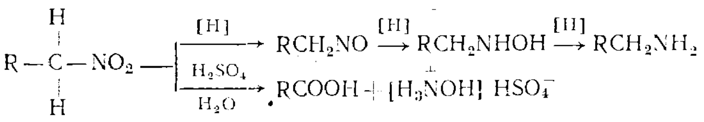
0,016). Порядок π-связи (p_{rs}) свидетельствует об образовании выравненных связей.

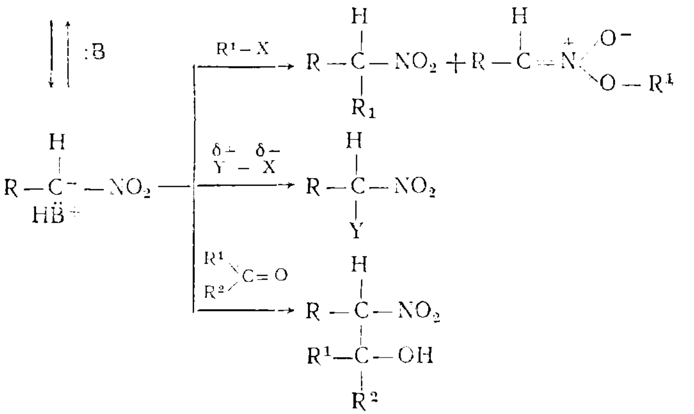
Для нитроалканов характерно слабое поглощение в области 270—280 нм с интенсивностью $\varepsilon \approx 10...15$. Это связано с электронными переходами типа $n \rightarrow \pi^*$ от неподеленной электронной пары атома кислорода на НСМО. Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ находится в области 200 нм ($\varepsilon \approx 5000$).

В инфракрасных спектрах наблюдаются максимумы поглощения, связанные с симметричными и антисимметричными колебаниями двух связей N⩵O в областях 1370 см$^{-1}$ и 1550 см$^{-1}$.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические превращения нитроалканов определяются, во-первых, реакциями нитрогруппы (восстановление, гидролиз), во-вторых, реакциями с участием α-углеродного атома:

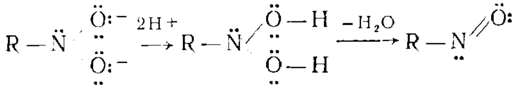




1. Восстановление нитроалканов. При действии восстановителей (металл и кислота, соли металлов в низших степенях окисления — Sn^{2+}, Ti^{3+} в кислой среде, соединения серы M_2S_x, $Na_2S_2O_4$, водород в присутствии катализатора) или на катоде электролитической ячейки нитроалканы восстанавливаются. Этот процесс ступенчатый. Первой ступенью является присоединение электрона и образование малостабильного анион-радикала. Затем следует быстрое присоединение второго электрона с образованием дианиона:

$$R-NO_2 + e^- \longrightarrow [R-NO_2]^{\dot{}-} \xrightarrow{e^-} [R-NO_2]^{2-}$$

При протонировании дианиона образуется нитрозосоединение:



В некоторых случаях нитрозосоединение перегруппировывается в изомерное оксиминосоединение — оксим (гл. XXII. А.3):

$$R-CH_2-N=O \longrightarrow R-CH=NOH$$

Нитрозоалканы в процессе дальнейшего восстановления превращаются в алкилгидроксиламины и далее в алкиламины:

$$R-N=O \xrightarrow[2H^+]{2e^-} R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-OH \xrightarrow[2H^+]{2e^-} R-NH_2 + H_2O$$

2. Превращения нитроалканов в присутствии сильных кислот. Первичные нитроалканы в растворе 80—95%-ной серной кислоты образуют карбоновую кислоту и соль гидроксиламина:

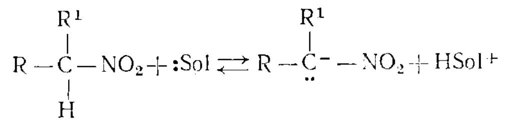
$$RCH_2NO_2 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow RCOOH + [H_3\overset{+}{N}OH]\ HSO_4^-$$

Это один из промышленных методов получения гидроксиламина (из нитрометана или 1,2-динитроэтана).

В реакции происходит протонирование кислородного атома нитрогруппы и внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс с переносом кислородного атома от азота на близлежащий атом углерода и образованием гидроксамовых кислот (гл. XXXIII. Е.3).

В случае вторичных нитроалканов RR^1CHNO_2 образуются оксимы $RR^1C{=}NOH$ (гл. XXVII. Д.2).

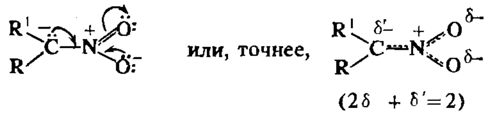
3. Кислотность и таутомерные превращения нитроалканов. Первичные и вторичные нитроалканы являются CH-кислотами:



Кислотность мононитроалканов в водных растворах сравнима с кислотностью фенолов. Если у одного атома находятся две или три нитрогруппы, кислотность резко возрастает:

Соединение	CH_3NO_2	$CH_3CH_2NO_2$	$CH_2(NO_2)_2$	$CH(NO_2)_3$
$pK_a(H_2O)$	10,2	8,5	4,0	~0

Ионизации связи С—Н в нитроалканах способствует полярность этой связи, но главным образом возникновение сопряженного аниона:



Точнее строение 6π-электронной системы аниона нитроалкана можно охарактеризовать расчетом по методу МОХ (рис. 91). Как показывают значения энергий МО, для аниона возрастают электронодонорные свойства, а уменьшаются акцепторные свойства. Анион нитроалкана имеет нуклеофильные свойства.

Во фронтальной МО (Ψ_3) наибольшая электронная плотность на углеродном атоме. Это делает вероятной атаку электрофильного

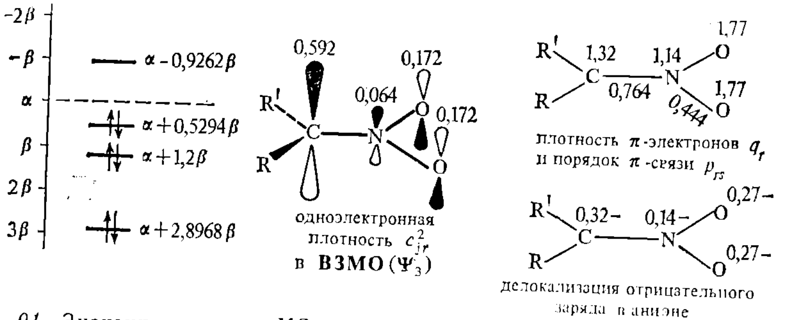
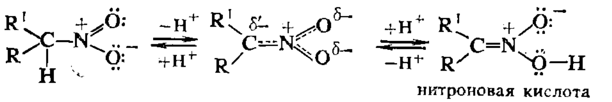


Рис. 91. Значения энергии МО, одноэлектронные плотности ВЗМО, плотность π-электронов, порядки π-связей и делокализация отрицательного заряда в нитронат-ионе

реагента по углеродному атому. Но, тем не менее, реакционным центром может стать также атом кислорода.

Анион нитроалкана является амбидентным анионом, подобно енолят-иону. Например, при протонировании может образоваться, кроме нитроалкана, также его таутомерная форма:

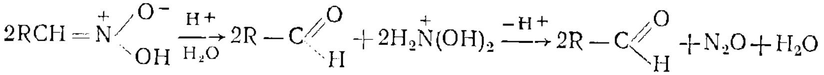


Таутомерную форму нитроалкана называют *аци-нитроформой* или нитроновой кислотой, которая в чистом виде не получена. Анион нитроалкана может быть назван *нитронат-ионом*. Нитроновая кислота является ОН-кислотой средней силы со значением кислотности между кислотностями азотистой (pK_a=3,2) и азотной кислот. Уже приближенный расчет показывает, что в таутомерной системе нитроалкан ⇄ нитроновая кислота после достижения равновесия концентрация нитроновой кислоты не превышает 10^{-7}%.

Но это не исключает возможности, что при подкислении растворов солей нитроалканов при низкой температуре выделяется смесь нитроалкана и нитроновой кислоты с большим содержанием нитроновой кислоты с последующим превращением нитроновой кислоты в менее кислый нитроалкан.

Соли нитроалканов могут быть получены в кристаллическом состоянии. Они разлагаются при сильном нагревании, иногда со взрывом.

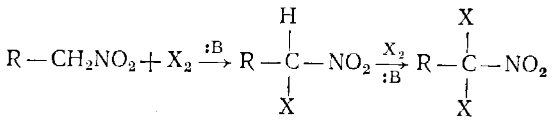
Нитроновые кислоты в кислых водных растворах гидролизуются с образованием карбонильных соединений и N_2O (реакция Нефа, 1894):



Первичные нитросоединения образуют альдегиды, вторичные — кетоны. Это означает, что при добавлении избытка сильной кислоты к щелочным растворам нитроалканов образуются наряду с исходным нитроалканом продукты гидролитического расщепления нитроновых кислот.

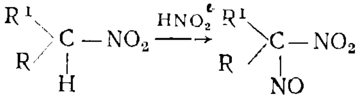
4. Реакции нитроалканов с электрофильными реагентами в присутствии оснований. Нуклеофильной частицей в этих реакциях является анион нитроалкана (нитронат-ион).

Легко протекает галогенирование:

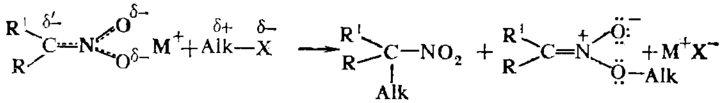


(X = Cl, Br, I).

При нитрозировании получаются нитрозонитроалканы:



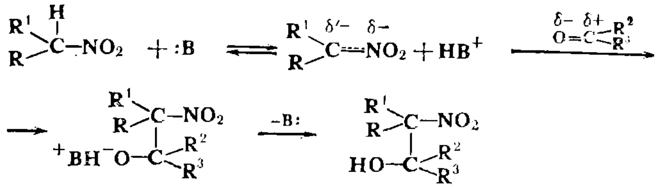
Алкилирование ведет к С-алкилпродуктам с примесью О-алкилпродукта (эфира нитроновой кислоты). Можно найти условия, при которых в продуктах алкилирования доминируют эфиры нитроновой кислоты:



Эфиры нитроновых кислот являются очень реакционноспособными соединениями.

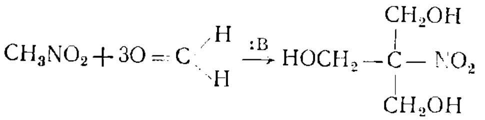
Для нитроалканов характерны реакции с альдегидами и кетонами, в которых образуются нитроалканолы или другие нитрогидроксильные производные. В некоторых случаях в реакции участвуют две молекулы нитроалкана и образуются динитроалка-

ны. Общая схема реакции:



Реакция подобна альдольной конденсации (гл. XXVII. А.3).

При взаимодействии с формальдегидом часто образуются продукты реакции с двумя или тремя молекулами альдегида:



2-нитро-2-гидрокси-метилпропандиол-1,3

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Нитрометан — бесцветная жидкость, мало растворим в воде (до 9%), с водой образует азеотропную смесь, кипящую при 83,6°С и содержащую 23,5% воды. Ядовит.

Нитрометан получают в промышленности парофазным нитрованием пропана.

Он используется в качестве растворителя, особенно в полимерной промышленности, как исходное для дальнейших синтезов (нитроалканолы, взрывчатые вещества), а также служит топливом для реактивных двигателей.



нитроциклогексан

Нитроциклогексан является бесцветной жидкостью с т. кип. 206°С, в воде не растворяется. Получают прямым нитрованием циклогексана азотной кислотой при повышенных температуре и давлении.

Используют в качестве исходного для синтеза капролактама — мономера для получения синтетического волокна капрона.

Тетранитрометан $C(NO_2)_4$ представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом, в воде не растворяется. Получают взаимодействием уксусного ангидрида со 100%-ной азотной кислотой. В этой реакции происходит деструктивное нитрование уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$ ацетилнитратом CH_3COONO_2.

Тетранитрометан взрывчат, особенно опасны его смеси с органическими веществами, которые по взрывчатости не уступают нитроглицерину.

Используют в качестве окислителя во взрывчатых смесях и ракетных топливах.

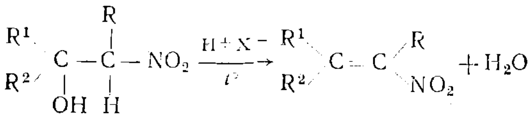
Трихлорнитрометан (хлорпикрин) — бесцветная жидкость с острым запахом, т. кип. 112,3°С, в воде не растворяется. Получают его хлорированием нитрометана или пикриновой кислоты.

Хлорпикрин — сильный лакриматор, в больших количествах действует удушливо. Его используют для дезинфекции и в борьбе с вредителями сельского хозяйства.

Б. НИТРОАЛКЕНЫ

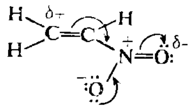
Здесь рассмотрены только нитроалкены с нитрогруппой у двойной связи — сопряженные нитроалкены.

1. Методы получения. Нитроалкены получают главным образом из галогеннитроалкенов или нитроалканолов в реакциях отщепления. Наиболее часто используют нитроалканолы:



2. Физические свойства и строение. Нитроалкены — желтоватые жидкости с острым запахом, лакриматоры.

Сопряженная система π-связей нитроалкенов является сильнополярной.



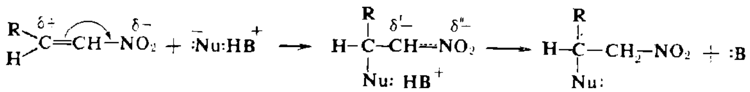
нитроалкен

В молекуле нитроалкена одновременно действуют индукционный (—I) и мезомерный (—M) эффекты. Это действие сильно поляризует связь С=С. Нитроалкены обладают значительными электроноакцепторными свойствами, электрофильными центрами являются углеродный атом и атом азота в нитрогруппе.

Для нитроалкенов как сопряженных соединений характерно сильное поглощение в ультрафиолетовой части спектра (225. . . . . .235 нм, $\varepsilon \approx 4000. . .10\,000$).

3. Химические свойства и применение. Нитроалкены активно взаимодействуют с различными нуклеофильными реагентами. Отчасти это вызывает полимеризацию.

Для нитроалкенов характерны не превращения нитрогруппы, а реакции поляризованной С=С-связи:



Легко происходят реакции присоединения нуклеофильных анионов и других нуклеофильных частиц. Таким образом к нуклеофильному реагенту присоединяется нитроэтильная группа (незамещенная или замещенная). Эти реакции могут быть названы *нитроэтилированием*.

Реакции нитроэтилирования определяют основное практическое применение нитроалкенов. Полученные продукты используются для синтеза лекарственных и взрывчатых веществ. Особенно реакционноспособными являются галогеннитроалкены.

В. НИТРОАРЕНЫ

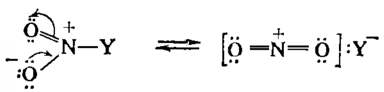
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Нитроарены получают прямым нитрованием аренов и их производных. Меньшее значение имеют методы окисления других азотсодержащих соединений (нитрозосоединений, аминов).

1. Прямое нитрование аренов и их производных. Нитрование осуществляют азотной кислотой или нитрующей смесью (HNO_3+ $+H_2SO_4$). Впервые нитрование бензола провел Э. Митчерлих (1834):

$$Ar-H \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} Ar-NO_2$$

Нитрование является реакцией электрофильного замещения у углеродного атома аренового цикла (гл. VI. А.4.1). Электрофильным реагентом в реакции нитрования является катион нитрония NO_2^+:



Катион нитрония всегда связан с каким-то анионом Y^-. В зависимости от природы аниона образуется более или менее полярная связь N—Y и меняется активность нитрующего реагента. Самыми активными солями нитрония являются соли с анионами BF_4^-, SbF_6^-, PF_6^-, в которых существует свободный катион нитрония. Это подтверждается рентгеноструктурным анализом кристаллов $[NO_2]^+BF_4^-$. Катион NO_2^+ имеет линейную структуру.

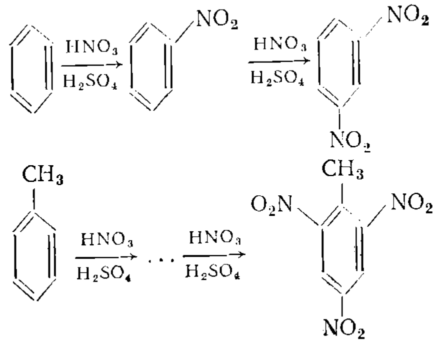
В смеси азотной и серной кислот и в меньшей мере в концентрированной азотной кислоте соли нитрония могут образоваться при протонировании азотной кислоты. Практически образуется сложная смесь протонированной азотной кислоты и гидросульфата нитрония. Гидросульфат нитрония обычно изображают в ионной форме. По всей вероятности это соединение имеет сильнополярную ковалентную связь $O_2\overset{\delta+}{N}-\overset{\delta-}{O}SO_3H$

$$HNO_3+H^+HSO_4^- \rightleftarrows [H_2NO_3]^+HSO_4^- \rightleftarrows [NO_2]^+HSO_4^- + H_2O$$

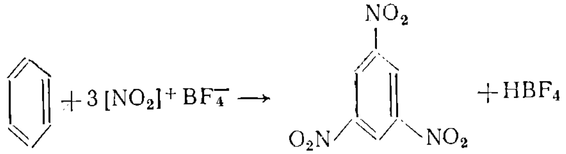
Чем меньше в реакционной среде H_2O, тем реагент активнее. Поэтому 100%-ная азотная кислота и особенно ее смесь с концентрированной серной кислотой являются очень эффективными нитрующими реагентами.

Первым продуктом нитрования аренов является мононитроарен. При более высоких температурах и с применением эффективных нитрующих реагентов получают динитроарены и тринитроарены

(о механизме реакции см. гл. VI. А.4.1):

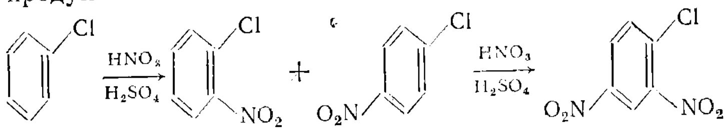


С применением обычных нитрующих реагентов тринитробензол не образуется или образуется с очень маленьким выходом. Но тетрафторборат нитрония легко превращает бензол в тринитробензол:



Энергично нитруются ксилолы, нафталин и другие арены.

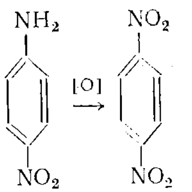
При нитровании галогенаренов получаются моно- и динитропродукты:



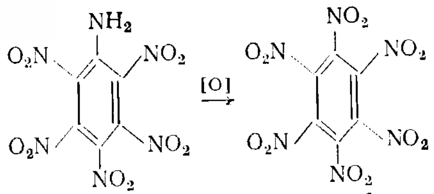
Очень легко нитруются фенолы, возможно получение тринитропроизводных.

2. Окисление ариламинов. Аминогруппа может быть превращена в нитрогруппу действием различных окислителей при условии, если окислители не затрагивают ареновый цикл. В качестве окислителей применяют пероксисоединения, например пероксисерную кислоту H_2SO_5 и H_2O_2.

При окислении нитроанилинов получаются такие нитроарены, которые прямым нитрованием получить нельзя. Например:



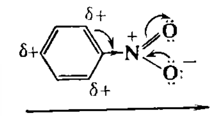
п-нитроанилин *п*-динитробензол



пентанитроанилин гексанитробензол

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

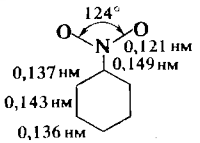
Нитроарены — желтоватые вещества со своеобразным запахом. Ди- и полинитроарены являются кристаллическими веществами.



$\mu = 14 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (4,24 D)

Нитробензол и другие нитроарены представляют собой 10π-электронную систему, которая сильно поляризована вследствие электроноакцепторного влияния нитрогруппы. Поэтому для них характерны большие дипольные моменты.

Мононитроарены являются слабыми электроноакцепторами. Введение нескольких нитрогрупп делает их более сильными акцепторами. Например, сродство к электрону 1,3-динитробензола составляет 1,35 эВ, а 1,3,5-тринитробензола — 1,75 эВ (сравните со сродством к электрону хинонов — с. 530).



Рентгеноструктурный анализ показывает, что у нитробензола длина связей незначительно изменилась по сравнению с бензолом.

Низшая свободная орбиталь (НСМО, Ψ_6) в нитробензоле расположена «ниже», чем в нитроалканах. Это свидетельствует о бо́льшем сродстве к электрону. Присоединяясь к нитроарену, электрон попадает на НСМО и почти целиком локализуется на нитрогруппе ($\sum c_{jr}^2$ на нитрогруппе в НСМО составляет 0,793) (рис. 92).

Эффективные π-электронные заряды показывают, что в *о*- и *п*-положениях имеется недостаток электронов, что делает атаку электрофильного реагента в этих положениях маловероятной.

Нитробензол и другие нитроарены интенсивно поглощают в ультрафиолетовой области спектра. Некоторые нитроарены, особенно с двумя и более нитрогруппами в молекуле, имеют слабое поглощение в видимой области, чем объясняется желтая окраска нитроаренов.

Нитробензол поглощает при 252 нм ($\varepsilon \approx 10\,000$), 280 нм ($\varepsilon \approx 1000$) и 330 нм ($\varepsilon \approx 125$). Первые два максимума связаны с $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом. Малоинтенсивный максимум связан с $n \rightarrow \pi^*$-переходом в нитрогруппе.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для нитроаренов характерны превращения нитрогруппы (восстановление). Кроме того, известны реакции электрофильного замещения при действии сильных электрофильных реагентов. Нитроарены

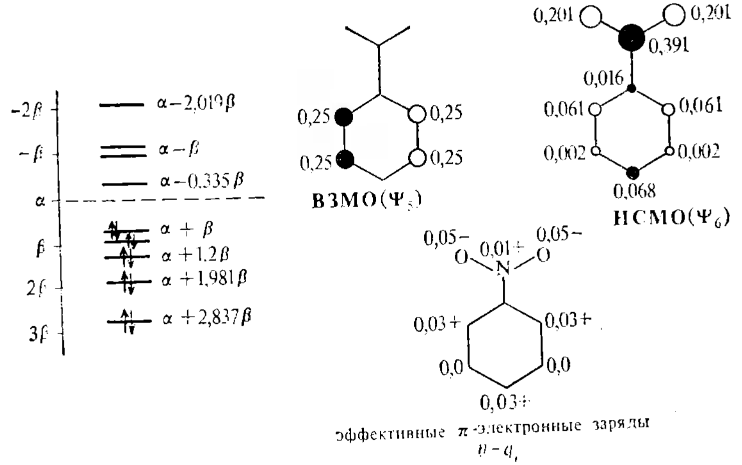


Рис. 92. Значения энергии МО, одноэлектронные плотности фронтальных орбиталей, эффективные заряды π-электронной системы нитробензола

как электроноакцепторные соединения могут взаимодействовать с нуклеофильными частицами. Эти реакции характерны для ди- и полинитроаренов. Особое место занимают реакции галогеннитроаренов и нитрофенолов.

1. Восстановление нитрогруппы. Первая ступень восстановления нитроаренов, как и нитроалканов, заканчивается присоединением двух электронов и двух протонов и образованием нитрозоарена:

$$Ar{-}NO_2 \xrightarrow[2H^+]{2e^-} Ar{-}NO + H_2O$$

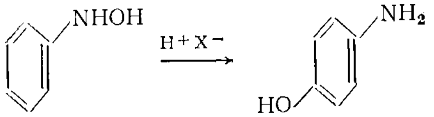
Получить чистые нитрозоарены восстановлением нитроаренов весьма трудно. Нитрозоарены легко восстанавливаются до арилгидроксиламинов:

$$Ar{-}NO \xrightarrow[2H^+]{2e^-} Ar{-}N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$$

Арилгидроксиламины легко восстанавливаются дальше. Скорость восстановления в значительной степени зависит от кислотности среды. В кислой среде (pH<6) арилгидроксиламины быстро превращаются в ариламины:

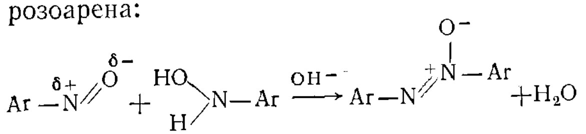
$$Ar{-}NHOH \xrightarrow[2H^+]{2e^-} Ar{-}NH_2 + H_2O$$

В кислых средах наблюдается также побочная реакция — перегруппировка арилгидроксиламинов в аминофенолы:



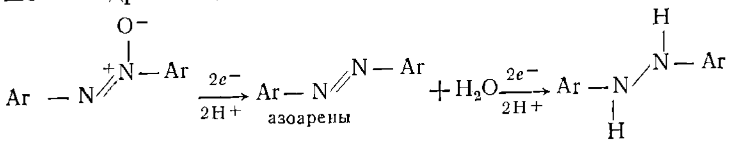
Чистые арилгидроксиламины получаются при восстановлении нитроаренов в нейтральной среде (pH≈7).

В щелочных средах (pH>8) наблюдается образование азокси- и азосоединений вследствие конденсации арилгидроксиламинов с нитрозоаренами. В щелочной среде нитрозоарены восстанавливаются медленно, поэтому в реакционной среде могут возникать достаточные для их конденсации концентрации арилгидроксиламина и нитрозоарена:



азоксиарены

В молекуле азоксиарена имеется типичная семиполярная связь N—O. При их восстановлении образуются азосоединения и дальше — гидразосоединения:



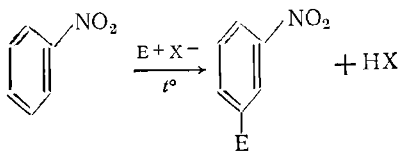
гидразоарены

При восстановлении гидразоаренов (N,N′-диарилгидразинов) получаются ариламины:

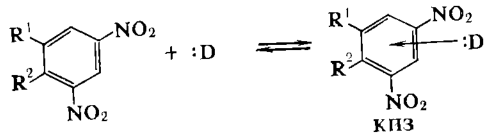
$$ArNHNHAr \xrightarrow[2H^+]{2e^-} 2ArNH_2$$

Таким образом, изменением pH реакционной среды и восстанавливающих реагентов можно получить различные продукты восстановления.

2. Реакции электрофильного замещения. Нитроарены малоактивны по отношению к электрофильным реагентам в связи с уменьшением электронодонорных свойств. Реакции электрофильного замещения осуществляются только с сильными реагентами (нитрование, сульфирование олеумом при повышенной температуре). Заместитель вступает преимущественно в *м*-положение, которое является менее пассивированным:



3. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Нитроарены с одной нитрогруппой являются весьма слабыми электроноакцепторами и способны взаимодействовать только с сильными электронодонорами (нуклеофилами). Динитро- и особенно полинитроарены взаимодействуют уже с более слабыми электронодонорами и образуют комплекс с переносом заряда (π-комплекс):

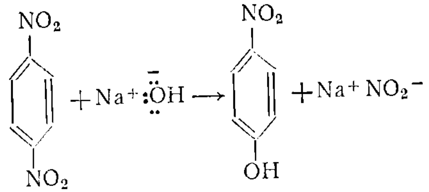


КПЗ

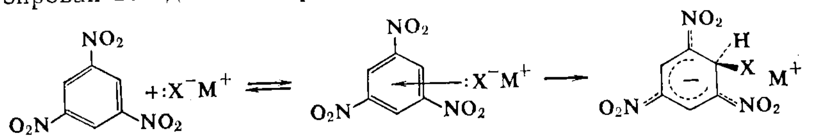
Образование комплекса с переносом заряда обнаруживается появлением нового максимума поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, часто появляется окраска. Подробнее КПЗ рассмотрены в гл. XXX.3.4.

С сильными нуклеофильными и основными реагентами (например, со щелочью) мононитроарены взаимодействуют медленно. В основном реакция затрагивает нитрогруппы, образуются азокси- и азосоединения и другие продукты. В некоторых случаях при действии щелочи и окислителей отмечается образование нитрофенолов. Гидроксильная группа вступает в *о*- и *п*-положения по отношению к нитрогруппе.

Более активны динитроарены. Если нитрогруппы находятся в *о*- или *п*-положениях, они активируют друг друга и возможно своеобразное нуклеофильное замещение нитрогруппы с уходом нитрит-иона:



Присутствие двух и особенно трех нитрогрупп в *м*-положении способствует присоединению нуклеофильного реагента к углеродному атому бензольного цикла. Образуется анион, в котором циклическая сопряженная система бензола разрушена, но анион стабилизирован вследствие сопряжения с нитрогруппами:

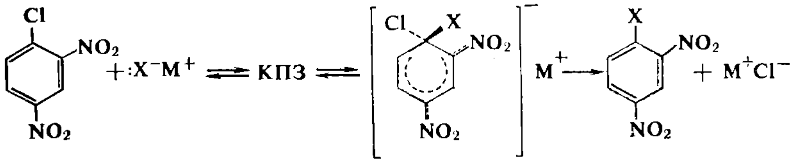


КПЗ

Растворы этих продуктов присоединения имеют интенсивную окраску.

4. Реакции галогеннитроаренов. Введение одной и особенно двух нитрогрупп в молекулу галогенарена резко изменяет их свой-

ства. Если простые галогенарены с нуклеофильными реагентами взаимодействуют только в жестких условиях, то для нитрованных галогенаренов характерна высокая подвижность атома галогена. Здесь выявляется сильное электроноакцепторное влияние нитрогрупп и, кроме того, способность нитрогрупп стабилизировать промежуточные продукты реакции. Действие нитрогрупп проявляется только в *о*- и *п*-положениях к атому галогена. Особо активными являются 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитропроизводные:



Реакции легко идут также с нейтральными реагентами — водой, спиртами, аминами.

5. Особенности нитрофенолов. Введение нитрогрупп в молекулу фенола резко повышает его кислотность. Тринитрофенол уже является сильной кислотой. Повышение кислотности объясняется электроноакцепторным влиянием нитрогрупп и их участием в делокализации отрицательного заряда в фенолят-ионе:



Соединение	Фенол	*п*-Нитрофенол	Тринитрофенол (пикриновая кислота)
$pK_a(H_2O)$	9,95	7,21	0,38

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Нитробензол — бесцветная или бледно-желтая жидкость с запахом горького миндаля. Т. пл. 5,8°C, т. кип. 210,8°C, плотность $d_4^{15}=1{,}2028$. В воде растворяется плохо (~0,2%), вода растворяется в нитробензоле тоже плохо (~0,25%). Легко перегоняется с водяным паром (состав азеотропа при 98°C 12% нитробензола). Ядовит.

В промышленности нитробензол получают нитрованием бензола при 40. . .50°C нитрующей смесью. Его используют в органическом синтезе. При восстановлении нитробензола получают главным образом анилин — основное сырье для производства органических красителей.

Нитротолуолы. о-Нитротолуол — светло-желтая жидкость с т. пл. 3,2°C и т. кип. 222°C, плотностью $d_4^4=1{,}1742$. *п*-Нитротолуол — светло-желтое кристаллическое вещество, плавится при 52°C и кипит при 105°C (1,2 кПа), плотность $d_4^{55}=1{,}1226$.

Получают нитротолуолы нитрованием толуола при 30—40°C. В продукте реакции присутствует 60% *о*-изомера, 36% *п*-изомера

и 4% *м*-изомера. Смесь изомеров разделяют вымораживанием и фракционной перегонкой. Практическое применение находят *о*- и *п*-изомеры.

Нитротолуолы используют в органическом синтезе. При восстановлении получают толуидины — исходные для синтеза красителей. Окислением метильной группы получают нитробензальдегиды и нитробензойные кислоты.

Тринитротолуол — желтоватое кристаллическое вещество с т. пл. 80. . .81°C, плотность $d_4^{25}=1{,}6407$.

Получают его нитрованием нитротолуолов или динитротолуола смесью 100%-ной азотной и концентрированной серной кислот.

Тринитротолуол — один из наиболее распространенных взрывчатых веществ (тротил, тол).

Нитрофенолы. При нитровании фенола получаются только *о*- и *п*-изомеры. Нитрофенолы образуют желтоватые кристаллы. *о*-Нитрофенол плавится при 45°C, а *п*-изомер — при 114°C. Нитрофенолы используют в органическом синтезе, главным образом для получения красителей.

Пикриновая кислота (тринитрофенол) — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 122,5°C. Мало растворима в воде, образует ярко-желтый раствор. Имеет очень горький вкус.

Получают пикриновую кислоту нитрованием фенола азотной кислотой в растворе серной кислоты. Фактически нитруются фенолсульфоновые кислоты. Пикриновая кислота легко получается при нитровании 2,4-динитрофенола.

Пикриновая кислота использовалась в качестве желтого красителя. Ее бризантные взрывчатые свойства открыты в конце XIX в.

Соли пикриновой кислоты называются пикратами. Это термически нестабильные вещества, при нагревании взрываются.

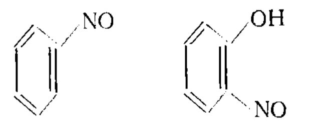
Пикриновая кислота является сильным электроноакцептором и образует кристаллические комплексы с переносом заряда с электронодонорными соединениями — аренами, фенолами, аминами. Реакция образования применяется для идентификации органических соединений по точке плавления.

Глава XXII

НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ

Нитрозосоединения являются производными углеводородов, в которых атом водорода замещен нитрозогруппой —N=O. В зависимости от типа гибридизации углеродного атома связи C—N возможны различные типы нитрозосоединений. Номенклатура нитрозосоединений подобна номенклатуре нитросоединений:

CH_3NO



нитрозометан нитрозобензол *о*-нитрозофенол

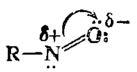
А. НИТРОЗОАЛКАНЫ

1. Методы получения. Прямое введение нитрозогруппы в молекулу алкана не удается. Нитрозоалканы могут быть получены окислением алкилгидроксиламинов, которые, в свою очередь, получают из нитроалканов:

$$RNHOH \xrightarrow{H_2SO_5} RNO + H_2O$$

2. Физические свойства и строение. Нитрозоалканы могут существовать в виде мономера и димера, что в значительной мере определяет их физические свойства. Мономеры являются зелеными газами или жидкостями, димеры — бесцветные вещества. При нагревании димеры диссоциируют на мономеры. Нитрозоалканы с сильными электроноакцепторными группами, например трихлорнитрозометан, существуют только в мономерной форме.

Нитрозогруппа содержит полярную двойную связь N=O и неподеленную электронную пару на атоме азота.

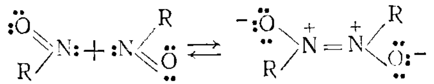


Угол C—N=O близок к 120°.

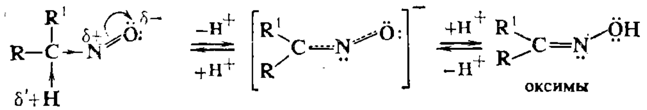
Окраска мономерных нитрозосоединений объясняется поглощением в видимой области спектра, что связано с $n \rightarrow \pi^*$-переходом в нитрозогруппе. Поглощение малоинтенсивно (660—690 нм, $\varepsilon = 20...30$).

3. Химические свойства. Нитрозоалканы являются химически активными соединениями, реагируют как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами.

При димеризации образуются своеобразные соединения с двумя семиполярными связями и связью N=N:



Нитрозоалканы, содержащие водородный атом рядом с нитрозогруппой, способны перегруппировываться в изонитрозосоединения (оксимы):



Нитрозоалканы и оксимы можно рассматривать как таутомерные формы, которые образуют один сопряженный анион (сравните енолы и карбонильные соединения, нитроалканы и нитроновые кислоты). Более стабильной формой являются оксимы.

При окислении нитрозоалканы превращаются в нитроалканы, а при восстановлении — в алкилгидроксиламины и алкиламины.

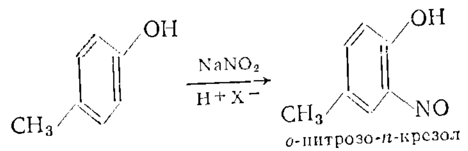
Б. НИТРОЗОАРЕНЫ И НИТРОЗОФЕНОЛЫ

1. Методы получения. Нитрозоарены образуются при мягком восстановлении нитроаренов или мягком окислении арилгидроксиламинов. Применяется также металлорганический синтез. Нитрозофенолы получают прямым нитрозированием фенолов:

$$Ar{-}NO_2 \xrightarrow{[H]} Ar{-}NO \xleftarrow{[O]} ArNHOH$$

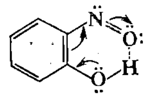
$$\overset{\delta-}{Ar}{-}\overset{\delta+}{Mg}Cl + O{=}\overset{\delta+}{N}{-}\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow ArNO + MgCl_2$$

нитрозилхлорид



о-нитрозо-*п*-крезол

2. Физические свойства и природа связей. Нитрозоарены являются бесцветными кристаллическими веществами, димерами. В растворах образуются мономерные нитрозоарены, окрашивающие растворы в зеленый цвет.

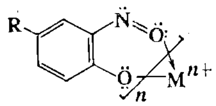


2-нитрозофенол

Своеобразно строение *о*-нитрозофенолов. В их молекуле образуется прочная внутримолекулярная водородная связь.

п-Нитрозофенолы в кристаллическом состоянии димерны.

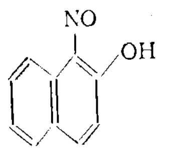
2. Химические свойства. Нитрозоарены являются весьма активными соединениями. Они легко вступают в реакции с нуклеофильными реагентами. Например, при конденсации с ариламинами получаются азосоединения (гл. XXVI. Б. 1), а с арилгидроксиламинами — азоксисоединения (гл. XXI. В.3).



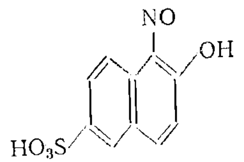
хелат

о-Нитрозофенолы с ионами тяжелых металлов образуют окрашенные внутренние комплексы (хелаты).

Это явление используется в аналитической химии для определения некоторых металлов. На основе нитрозонафтолов и солей Fe(II) получают зеленые красители. Для этой цели используют 1-нитрозо-2-нафтол и 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфоновую кислоту:



1-нитрозо-2-нафтол



1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфоновая кислота

Глава XXIII

АМИНЫ И ЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ АММОНИЯ

Амины принадлежат к производным аммиака, в котором атомы водорода замещены углеводородными остатками. Замещенные соли аммония, в свою очередь, являются производными иона аммония.

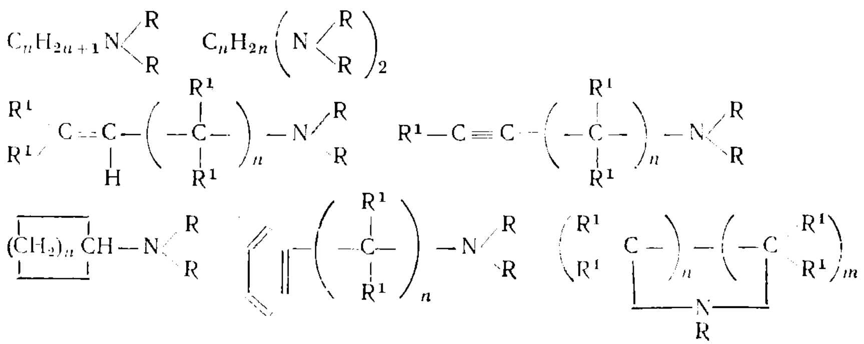
КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

В зависимости от степени замещенности аммиака или иона аммония амины и соли аммония подразделяются следующим образом:

$R-\ddot{N}H_2$	первичные амины	$[R-\overset{+}{N}H_3]X^-$	монозамещенные соли аммония
$R^1-\ddot{N}H-R$	вторичные амины	$[R^1-\overset{+}{N}H_2-R]X^-$	дизамещенные соли аммония
$R^1-\ddot{N}(R)-R^2$	третичные амины	$[R^1-\overset{+}{N}H(R)-R^2]X^-$	тризамещенные соли аммония
		$[R^1-\overset{+}{N}(R^2)(R)-R^3]X^-$	четырехзамещенные соли аммония

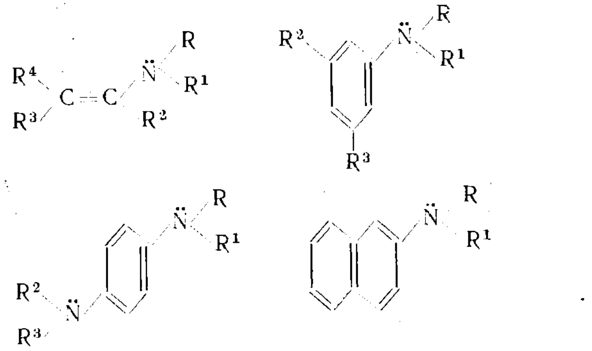
В зависимости от типа гибридизации углеродного атома выделяют три группы аминов.

1. Соединения со связью C (sp^3)—N. К этой группе принадлежат алкиламины и циклоалкиламины, а также некоторые алкениламины, алкиниламины, в которых двойная или тройная связь удалена от атома азота, и арилалкиламины. К ним могут быть отнесены и циклические амины, в которых атом азота находится в цикле. Циклические амины принадлежат к гетероциклическим соединениям, но, с другой стороны, они являются типичными вторичными и третичными алкиламинами:

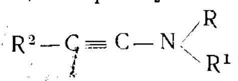


(R = H или Alk; R¹ = H, Alk, Ar).

2. Соединения со связью C (sp^2)—N. К этой группе принадлежат производные алкенов с атомом азота у углеродного атома, образующего двойную связь (енамины или виниламины) и производные аренов с атомом азота у углеродного атома цикла (ариламины):



3. Соединения со связью C (sp)—N. К этой группе принадлежат производные алкинов с атомом азота у углеродного атома, образующего тройную связь (инамины):



В этой главе рассмотрены также некоторые производные с уже известными функциями — аминоалканолы, аминофенолы, аминосульфоновые кислоты, аминонитросоединения.

Номенклатура аминов основывается на названии углеводородных остатков или углеводорода и слова «амин». Если к атому азота присоединены различные углеводородные остатки, за основу названия принимают название самой длинной углеродной цепи, непосредственно связанной с атомом азота. Группа $-NH_2$ называется аминогруппой, группы $-NHR$ и $-NR_2$ — алкиламино- и диалкиламиногруппами, но в образовании названия амина эти обозначения применяются только в сложных структурах. Для многих ариламинов сохраняются тривиальные названия:

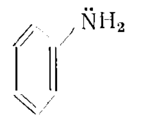
$CH_3-\ddot{N}H_2$ метиламин

$CH_3-\ddot{N}H-CH_3$ диметиламин

$C_2H_5-\ddot{N}(C_2H_5)-C_2H_5$ триэтиламин

$\overset{6}{C}H_3\overset{5}{C}H_2\overset{4}{C}H_2\overset{3}{C}H(\ddot{N}H_2)\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_3$ гексанамин-3

$CH_2=CH-\ddot{N}H_2$ виниламин

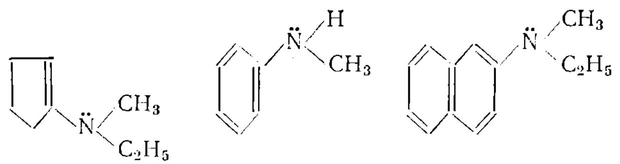


анилин (фениламин)

$CH_3CH_2CH_2-\ddot{N}(H)CH_3$ N-метилпропиламин

$\overset{5}{C}H_3\overset{4}{C}H_2\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H(\overset{1}{C}H_3)-\ddot{N}(CH_3)_2$ N,N-диметилпентанамин-2

$CH_3CH=CH-\ddot{N}(CH_3)_2$ N,N-диметил-1-пропениламин

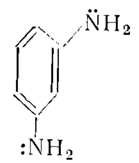


N-метил-N-этил-1-циклопентениламин N-метиланилин N-метил-N-этил-β-нафтиламин

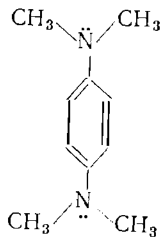
Названия диаминов образуют из названия углеводородного двухвалентного остатка (рекомендуется также простое название углеводорода) и суффикса *-диамин*:

$H_2\ddot{N}CH_2CH_2\ddot{N}H_2$ — этилендиамин (этандиамин)

$H_2\ddot{N}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\ddot{N}H_2$ — гександиамин-1,6, гексаметилендиамин

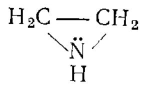


м-фенилендиамин

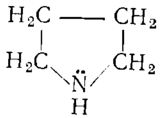


N,N,N′,N′-тетраметил-*п*-фенилендиамин

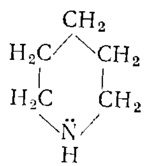
Циклические амины называют, используя номенклатуру гетероциклических соединений или добавляя к названию двухвалентного углеводородного остатка суффикс *-имин*:



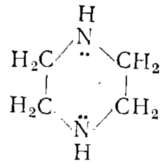
азиридин, этиленимин



пирролидин, тетраметиленимин



пиперидин, пентаметиленимин

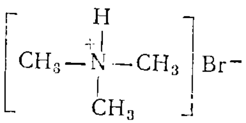


пиперазин

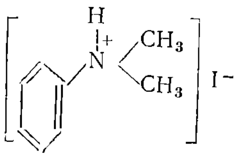
Название солей аммония образуют строго по названию самого амина с добавкой суффикса *-оний* или *-иний*. Например:

$[C_2H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^-$

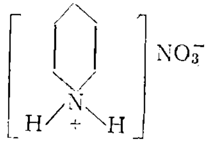
хлорид этиламмония



бромид триметиламмония



иодид N,N-диметиланилиния



нитрат пиперидиния

А. АЛКИЛАМИНЫ, ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНЫ И АРИЛАЛКИЛАМИНЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для получения алкиламинов и их аналогов применяют реакции алкилирования аммиака и аминов, восстановление некоторых азотсодержащих соединений и специальные методы.

1. Алкилирование аммиака и аминов. При взаимодействии аммиака с галогеналканами или другими алкилирующими реагентами (алкилсерными кислотами, диалкилсульфатами) получают соли аммония и амины. Реакцию открыл А. Гофман в 1850 г. На первой ступени реакции образуются соли алкиламмония, которые при взаимодействии с аммиаком в равновесной реакции образуют алкиламин. Последний реагирует с галогеналканом и образует соль диалкиламмония. Так постепенно образуются и соли триалкиламмония и тетраалкиламмония:

$$H_3N\colon + \overset{\delta+}{R} - \overset{\delta-}{X} \longrightarrow [R-\overset{+}{N}H_3]X^- \overset{NH_3}{\rightleftarrows} R-\ddot{N}H_2 + NH_4^+X^-$$

$$R-\ddot{N}H_2 + \overset{\delta+}{R} - \overset{\delta-}{X} \longrightarrow [R_2\overset{+}{N}H_2]X^- \overset{NH_3}{\rightleftarrows} R_2\ddot{N}H + NH_4^+X^-$$

$$R_2\ddot{N}H + \overset{\delta+}{R} - \overset{\delta-}{X} \longrightarrow [R_3\overset{+}{N}H]X^- \overset{NH_3}{\rightleftarrows} R_3N\colon + NH_4^+X^-$$

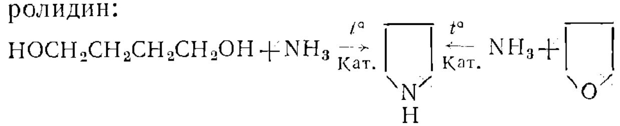
$$R_3N\colon + \overset{\delta+}{R} - \overset{\delta-}{X} \longrightarrow [R_4\overset{+}{N}]X^-$$

В избытке аммиака преимущественно образуется первичный амин. Для получения солей тетраалкиламмония лучше алкилировать третичные амины.

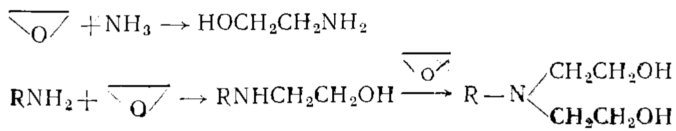
Для алкилирования могут быть использованы алканолы и диалкиловые или циклические эфиры. В этом случае применяют каталитический способ (над Al_2O_3 при 300°C):

$$ROH + NH_3 \longrightarrow R-NH_2 + H_2O$$
$$2ROH + NH_3 \longrightarrow R_2NH + H_2O$$
$$ROH + RNH_2 \longrightarrow R_2NH + H_2O$$
$$3ROH + NH_3 \longrightarrow R_3N + H_2O$$

Этим способом получают также циклические амины, например пирролидин:



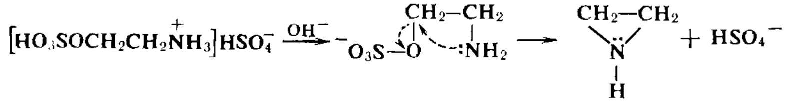
Очень активными алкилирующими реагентами являются эпоксиды:



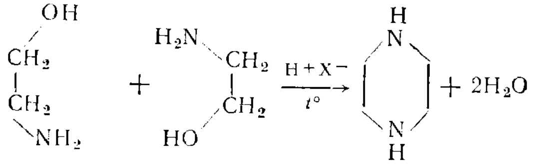
Известны также реакции внутримолекулярного алкилирования. Например, из этаноламина получают этиленимин. Сначала при действии концентрированной серной кислоты образуется соль аминоэтилсульфата:

$$HOCH_2CH_2\ddot{N}H_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow [HO_3SOCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3]HSO_4^-$$

При подщелачивании раствора 2-аминоэтилсульфонат циклизуется:



При нагревании этаноламина с разбавленными кислотами происходит взаимодействие двух молекул и образуется пиперазин:



2. Реакции восстановления. При восстановлении азотсодержащего соединения со связью C—N и связями N—O, N=O, N—N, N=N, N≡N и также связями C=N, C≡N можно получить амины. Например, восстановление нитросоединений, оксимов (с. 471), нитрилов (с. 599), изоцианидов (с. 602):

$$R-NO_2 \xrightarrow{[H]} R-NH_2$$

$$RCH=NOH \xrightarrow{[H]} RCH_2-NH_2$$

$$R-C\equiv N \xrightarrow{[H]} RCH_2-NH_2$$

$$R-NC \xrightarrow{[H]} R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-CH_3$$

3. Специальные методы. Для получения алкиламинов разработано множество специальных методов. Например, чистые первичные амины получают расщеплением амидов карбоновых кислот галогенами в щелочной среде (А. Гофман) (с. 586):

$$R-C\overset{O}{\underset{NH_2}{\lessgtr}} \xrightarrow[Br_2]{NaOH} R-NH_2$$

Первичные амины получаются при алкилировании и расщеплении фталимида (с. 588).

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Алкиламины в обычных условиях являются бесцветными газами или жидкостями со своеобразным запахом, напоминающим аммиак. При большом разбавлении запах напоминает запах рыбы. Амины с

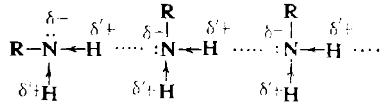
большим числом углеродных атомов или двумя первичными или вторичными аминогруппами могут быть также кристаллическими веществами.

Амины легко растворяются в воде. При увеличении числа атомов углерода в молекуле растворимость в воде постепенно уменьшается (табл. 38).

Таблица 38. **Физические константы некоторых алкиламинов**

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4	μ, $\times 10^{-30}$, Кл·м	μ, D
CH_3NH_2	—92,5	—6,5	0,769 (—70 °C)	4,9	1,46
$(CH_3)_2NH$	—96,0	7,4	0,680 (0 °C)	3,9	1,17
$(CH_3)_3N$	—124,0	3,5	0,662 (—5 °C)	2,9	0,86
$CH_3CH_2NH_2$	—80,6	16,6	0,706 (0 °C)	4,3	1,3
$(CH_3CH_2)_2NH$	—50,0	55,5	0,706 (20 °C)	4,0	1,2
$(CH_3CH_2)_3N$	—114,8	89,5	0,723 (25 °C)	3,0	0,9
$C_3H_7NH_2$	—83,0	98,7	0,719 (20 °C)	4,3	1,3
$(C_3H_7)_2NH$	—39,6	110,7	0,738 (20 °C)	3,7	1,1
$(C_3H_7)_3N$	—93,5	156,0	0,757 (25 °C)	2,5	0,75

1. Особенности температур плавления и кипения. Если сравнить температуры плавления и кипения первичных, вторичных и третичных аминов с примерно одинаковой молекулярной массой, то можно наблюдать определенные закономерности. Как правило, эти температуры у третичных аминов ниже, чем у вторичных и первичных аминов со сравнимой молекулярной массой. Это объясняется образованием межмолекулярных водородных связей:



Но эти межмолекулярные водородные связи слабее, чем в случае алканолов, так как связь N—H менее полярна, чем связь O—H. Это очень отчетливо отражается при сравнении температур кипения метиламина и метанола.

2. Полярность связей и электронодонорные свойства аминов. Алкиламины менее полярны по сравнению с алканолами. Дипольный момент связи C—N ($\sim 1{,}5\cdot10^{-30}$ Кл·м или 0,45 D) меньше дипольного момента связи N—H ($\sim 4{,}3\cdot10^{-30}$ Кл·м или 1,3 *D*).

В аминах, так же как в аммиаке, у атома азота имеется неподеленная электронная пара, более подвижная, чем электронная пара на атоме кислорода, так как атом азота имеет меньший ядерный заряд и меньшую электроотрицательность.

Электродонорные свойства можно охарактеризовать энергиями ионизации. Для аминов $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$ и $(C_2H_5)_3N$ ЭИ равны 8,9, 8,0 и 7,5 эВ. Как правило, ЭИ меньше на 1,6—1,7 эВ по сравнению со спиртами и эфирами. Сравнительно низкие ЭИ свидетельствуют о том, что амины, особенно третичные, являются сильными донорами электронов, легко окисляются:

$$R_3N: \longrightarrow R_3N^{\dot{+}} + e^-$$

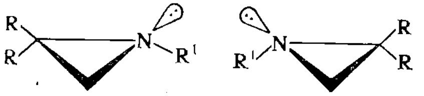
3. Пространственное строение молекул аминов и гибридизация атома азота. Амины, подобно аммиаку, образуют пирамидальную молекулу с атомом азота в вершине пирамиды. Углы между связями RNR^1, R^1NR^2 и RNR^2 в среднем равны 106—108°, т. е. близки к тетраэдрическому:



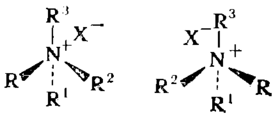
Можно предполагать, что электронные орбитали атома азота гибридизированы подобно орбиталям атома углерода в состоянии sp^3-гибридизации и поэтому неподеленная пара электронов атома азота занимает пространственно направленную орбиталь sp^3-типа. Длина связей C—N 0,145 нм, N—H 0,1 нм.

Так как атом азота при различных заместителях становится асимметрическим, возможно существование двух энантиомеров (зеркальных изомеров), только роль четвертого заместителя у асимметрического атома углерода в случае атома азота выполняет неподеленная электронная пара. Но такая конфигурация является подвижной и происходит быстрый переход одной конфигурации в другую путем *инверсии* молекулы.

В молекуле аммиака инверсия осуществляется очень быстро, $\sim 10^9$ раз в секунду. У алкиламинов скорость инверсии уменьшается, т. е. энергетический барьер увеличивается, но все-таки переход осуществляется легко и выделить оптически активные энантиомеры невозможно. Только в случае аминов определенной структуры, в частности некоторых производных этиленимина, удается «заморозить» инверсию и выделить оба энантиомера. Например:



Четырехзамещенные соли аммония являются полными аналогами в стереохимическом отношении углеродных соединений, т. е. могут образовать устойчивые оптические активные энантиомеры:



энантиомеры

4. Спектры поглощения. В электронных спектрах аминов поглощение наблюдается только в далекой ультрафиолетовой области при 195—215 нм с $\varepsilon = 1500 \ldots 4000$, что связано с возбуждением неподеленной электронной пары (переход $n \rightarrow \sigma^*$).

В инфракрасных спектрах первичных и вторичных аминов характерно поглощение в районе 3200—3500 $см^{-1}$, что связано с валентными колебаниями связей N—H. Поглощение неассоциированных аминов наблюдается в разбавленных растворах углеводородов; первичные амины характеризуются двумя полосами при $\sim$3500 и $\sim$3400 $см^{-1}$, вторичные амины — одной полосой при 3310—3350 $см^{-1}$. Образование межмолекулярных водородных связей уменьшает волновое число максимума поглощения. Аммониевые соли поглощают при 3030—3300 $см^{-1}$.

В спектрах ПМР химический сдвиг δ протона связи N—H находится в области 0,5—3 и значительно меняется от концентрации раствора, растворителя, температуры.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакции аминов определяются главным образом присутствием подвижной неподеленной электронной пары у атома азота. В меньшей степени характерны реакции связей N—H и N—C с нуклеофильными реагентами. Особое место занимают реакции аммониевых производных, в которых имеется полярная связь $\overset{+}{N}$—C.

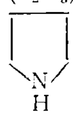
1. Основность. Алкиламины и их аналоги, амины со связью C (sp^3)—N являются сильными основаниями, легко присоединяют протон и кислоты Льюиса ($ЭX_n$ и др.). Основность выявляется уже в водных растворах:

$$R_3N: + H_2O \rightleftarrows R_3\overset{+}{N}H + OH^-$$

$$R_3N: + H^+X^- \rightleftarrows R_3\overset{+}{N}H + X^-$$

$$R_3N: + ЭX_n \rightleftarrows R_3N{:}\rightarrow ЭX_n \text{ или } R_3\overset{+}{N}-\overset{-}{Э}X_n$$

Для характеристики основности используются константы кислотности аммониевых ионов K_{BH^+} в единицах $pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+}$.

Соединение	pK_{BH^+} (H_2O)	Соединение	pK_{BH^+} (H_2O)
NH_3	9,25	$C_2H_5NH_2$	10,5
CH_3NH_2	10,6	$(C_2H_5)_2NH$	11,0
$(CH_3)_2NH$	10,7	$(C_2H_5)_3N$	10,8
$(CH_3)_3N$	9,8		11,3

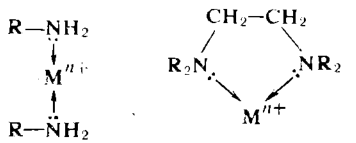
По сравнению с аммиаком все алкиламины и их аналоги являются более сильными основаниями (кроме этиленимина). При этом диалкиламины являются более сильными основаниями, чем алкил-

амины. Здесь ясно выражается электронодонорный эффект алкильных групп. Можно было бы ожидать, что третичные амины будут самыми сильными основаниями, однако в водных растворах этого не наблюдается, очевидно, из-за специфической сольватации третичного амина молекулами воды. В неводных растворителях ряд основности оказывается ожидаемым — самыми сильными основаниями являются третичные амины R_3N.

Вторичные и третичные амины (диэтиламин, пирролидин, пиперидин, триэтиламин) — самые сильные органические нейтральные основания и их широко используют в органическом синтезе в качестве основных катализаторов.

2. Реакции с различными электрофильными реагентами. Амины как сильные нуклеофилы легко взаимодействуют с различными электрофилами.

Амины, подобно аммиаку, реагируют с ионами различных металлов и образуют донорно-акцепторные комплексы, в которых амины выступают в качестве донора (лиганда с двумя электронами):



В общем случае не существует параллельности между основностью и нуклеофильными свойствами. Не всегда более основные амины являются более сильными нуклеофилами. Основность характеризует термодинамическое равновесие между амином и ионом аммония, а нуклеофильность больше характеризует кинетические свойства, скорость реакции и зависит от типа субстрата (у какого атома происходит реакция, какие пространственные эффекты мешают реакции).

При рассмотрении реакций аминов необходимо обратить внимание на различие между первичными, вторичными и третичными аминами. В случае первичных и вторичных аминов взаимодействие с электрофилами в большинстве случаев заканчивается отщеплением протона, т. е. осуществляется замещение у атома азота. В случае третичных аминов это невозможно и образуется более или менее прочная ковалентная связь с атомом азота, на котором появляется положительный заряд.

а) В з а и м о д е й с т в и е а м и н о в с С - э л е к т р о ф и л а м и занимает видное место в органической химии. К таким реакциям относятся алкилирование аминов с галогенуглеводородами, эфирами неорганических и элементорганических кислот:

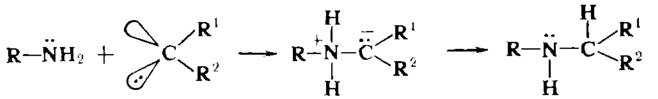
$$R-\ddot{N}H_2 + R^1R^2R^3\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{X} \rightarrow \left[R-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N^+}}}}-CR^1R^2R^3\right]X^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\ddot{N}}}-CR^1R^2R^3 + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X}$$

Важны реакции с карбонильными соединениями и функциональными производными карбоновых кислот (см. с.449, 568, 583):

$$R-\ddot{N}H_2 + \overset{R^1\ \ Y}{\underset{\underset{\displaystyle O^{\delta-}}{\|}}{C^{\delta+}}} \rightarrow R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\ddot{N}}}-\overset{R^1\ \ Y}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}} \rightarrow \ldots$$

Амины при реакции с карбенами дают различные продукты. Реакция начинается образованием семиполярной связи $\overset{+}{N}-\overset{-}{C}$, потом следует перемещение протона:



Своеобразная дальнейшая реакция происходит при взаимодействии с дихлоркарбеном ($R^1=R^2=Cl$), генерируемым из хлороформа щелочью. Образуются изоцианиды (изонитрилы) — ядовитые соединения с отвратительным запахом (гл. XXXIII. Л):

$$R-NH_2 + HCCl_3 + 3NaOH \rightarrow R-NC + 3NaCl + 3H_2O$$

б) Р е а к ц и и а м и н о в с N - э л е к т р о ф и л а м и служат для получения соединений со связью N—N. Реакция нитрозирования аминов происходит при взаимодействии с азотистой кислотой в кислой среде. Нитрозирующим реагентом являются нитрозил-производные $\overset{\delta+}{O}=\overset{\delta-}{N}-X$, где X=Cl, Br, O_3SOH, ONO. Предполагают также возможность образования свободного катиона нитрозония $[NO]^+X^-$.

Первичные амины при нитрозировании образуют катион диазония, который разлагается с выделением азота:

$$R\ddot{N}H_2 + [NO]^+X^- \rightarrow \left[R-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N^+}}}}-N=O\right]X^- \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[R-\overset{+}{N}\equiv N\right]X^- \xrightarrow{+H_2O} R-OH + N_2 + H^+X^-$$

В реакции образуются также соединения R—X (если X=Cl, Br) и алкены.

Реакция называется диазотированием, механизм образования катиона диазония подробно рассмотрен в случае ариламинов (гл. XXV. А.1).

Вторичные амины образуют N-нитрозоамины:

$$RR^1\ddot{N}H + [NO]^+X^- \rightarrow \left[RR^1\overset{+}{N}\begin{matrix}H\\ N=O\end{matrix}\right]X^- \rightleftarrows RR^1N-N=O + H^+X^-$$

Третичные амины могут образовать продукты присоединения:

$$R_3N: + [NO]^+X^- \rightleftarrows [R_3\overset{+}{N}-N=O]X^-$$

Амины могут вступать в реакцию нитрования при взаимодействии с солями нитрония, например $[NO_2]^+BF_4^-$:

$$R-\ddot{N}H_2 + [NO_2]^+BF_4^- \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ R-N-NO_2 \\ | \\ H \end{array}\right]^+ BF_4^- \rightleftarrows R-\underset{H}{\underset{|}{\ddot{N}}}-NO_2 + H^+BF_4^-$$

Образуются N-нитроамины.

Реакции аминов с солями диазония $ArN_2^+X^-$ рассмотрены в гл. XXV. А.3.

в) Реакции аминов с O-электрофилами обычно называются реакциями окисления. В качестве окислителей применяют пероксид водорода HOOH и органические пероксиды ROOH, $ROOR^1$. Первичными продуктами окисления в мягких условиях являются N-оксиды аминов. В случае первичных и вторичных аминов они перегруппировываются в производные гидроксиламина:

$$RR^1\ddot{N}-H + HOOH \rightarrow RR^1\overset{:\ddot{O}:^-}{\overset{|}{N^+}}-H + H_2O \rightarrow RR^1NOH + H_2O$$

$$R_3N: + HOOH \rightarrow R_3\overset{+}{N}-\ddot{O}:^- + H_2O$$

При окислении в более жестких условиях возможно протекание свободнорадикальных процессов, которые начинаются образованием катион-радикала. Потом следует отрыв атома водорода от углеводородного остатка и образование двойной связи C=N имина:

$$RCH_2\ddot{N}H_2 \xrightarrow{[O]} [RCH_2\dot{\overset{+}{N}}H_2] \rightarrow RCH=NH$$

$$RCH=NH \xrightarrow{H_2O} RC\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$$

В водной среде имины гидролизуются и образуют альдегиды.

В общем случае можно сказать, что при окислении алкиламинов и их аналогов можно получить карбонильные соединения и карбоновые кислоты, что подобно окислению алканолов, циклоалканолов, арилалканолов.

г) Реакции с галогенами. Амины образуют с галогенами донорно-акцепторный комплекс, который переходит в соответствующий N-галогенамин:

$$R-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{N}}}}: + X_2 \rightleftarrows R-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{N}}}}:\rightarrow X_2 \rightleftarrows \left[R-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{N^+}}}}-X\right]X^- \rightleftarrows R-\underset{H}{\underset{|}{\ddot{N}}}-X + H^+X^-$$

Фтор реагирует слишком энергично и для получения N-фтораминов требуется специальная методика. N-хлор-, N-бром- и N-иодамины являются соединениями весьма неустойчивыми.

д) При реакциях с S-электрофилами образуется связь N—S. Следует упомянуть о взаимодействии с SO_3 и сульфонилхлоридами.

Амины с SO_3 образуют донорно-акцепторный комплекс, который в случае первичных и вторичных аминов переходит в N-сульфоновые кислоты:

$$RR^1\underset{H}{\underset{|}{N}}: + SO_3 \rightleftarrows RR^1\underset{H}{\underset{|}{N}}: \rightarrow SO_3 \rightarrow RR^1\ddot{N}-SO_3H$$

Амины с сульфонилхлоридами образуют сульфонамиды (гл. XVIII.3).

3. Ионизация связи N—H. Первичные и вторичные алкиламины и их аналоги являются очень слабыми NH-кислотами, слабее аммиака, $pK_a \approx 33...35$. Только взаимодействие с металлорганическими соединениями ведет к ионизации связи и образованию производных металлов — алкиламидов и диалкиламидов:

$$\begin{smallmatrix}R^1 \\ R\end{smallmatrix}\!\!>\overset{\delta-}{\ddot{N}}-\overset{\delta+}{H} + \overset{\delta+}{C}H_3-\overset{\delta+}{Li} + \left[\begin{smallmatrix}R^1 \\ R\end{smallmatrix}\!\!>\ddot{N}:\right]^- Li^+ + CH_4$$

Замещенные амиды металлов — сильные основания. Будучи стерически затрудненными (например, диизопропиламид лития) для нуклеофильной атаки, они являются сильными основаниями, но слабыми нуклеофилами. Их применяют в органическом синтезе для отрыва протона и генерирования карбанионов.

4. Особенности реакционной способности четырехзамещенных солей аммония. Эти соли являются бесцветными кристаллическими соединениями, хорошо растворяются в воде. Удается получить также гидроксиды тетраалкиламмония, например, действием Ag_2O на галогениды или $Ba(OH)_2$ на сульфаты или пропуская раствор через колонку с ионообменной смолой (анионитом):

$$2R_4N^+Br^- + Ag_2O + H_2O \rightarrow 2R_4N^+OH^- + 2AgBr$$

В водных растворах гидроксиды тетраалкиламмония полностью ионизованы и являются столь же сильными основаниями, как гидроксиды натрия и калия. Некоторые из гидроксидов тетраалкиламмония удается получить в кристаллическом состоянии, обычно в виде гидратов. При кипячении водных растворов гидроксидов они постепенно распадаются на триалкиламин, алканол или алкен:

$$(C_2H_5)_4N^+OH^- \xrightarrow[H_2O]{t^\circ} (C_2H_5)_3N + CH_3CH_2OH + CH_2=CH_2 + H_2O$$

Алкены легко образуются из солей тетраалкиламмония с более длинными и разветвленными заместителями:

$$\left[(CH_3)_3\overset{+}{N}-\overset{R}{\overset{|}{C}H}-CH_2R^1\right]Br^- \xrightarrow[Na^+OH^-]{t^\circ} (CH_3)_3N + RCH=CHR^1$$

Эту реакцию открыл и изучил А. Гофман (1881). Реакция является бимолекулярным отщеплением, E_N2, подобна некоторым реакциям галогеналканов. В этом случае роль электроноотягивающего заместителя исполняет триалкиламмониевая группа.

Если в реакции отщепления могут образоваться два различных алкена, то в противоположность правилу Зайцева (гл. VII.А. 4.5) образуется наименее замещенный алкен (правило Гофмана). Например, при расщеплении гидроксида *втор*-бутилтриметиламмония преимущественно образуется бутен-1

$$\left[(CH_3)_3\overset{+}{N}-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}HCH_2CH_3\right]OH^- \xrightarrow{t^\circ} (CH_3)_3N + CH_2{=}CHCH_2CH_3 + H_2O$$

Наиболее стабильным является гидроксид тетраметиламмония. В водных растворах он разлагается на триметиламин и метанол только при нагревании выше 250 °C.

В связи с тем, что некоторые гидроксиды тетраалкиламмония, являясь сильными основаниями, растворяются в органических растворителях, их применяют в качестве катализаторов органических реакций, а также в качестве аналитических реагентов для неводного титрования.

Важное значение имеют такие четырехзамещенные соли аммония, которые содержат один или несколько длинноцепных (C_4—C_{12}) углеводородных заместителей. Они обладают поверхностно-активными свойствами и, кроме того, способностью растворяться в органических растворителях. Их используют в качестве межфазных катализаторов, т. е. для переноса одного из реагентов из твердой или водной фазы в органическую фазу, например в реакциях нуклеофильного замещения (гл. VII.А.4.3), в реакциях генерирования карбанионов и карбенов (сравните с краун-эфирами и криптандами).

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Метиламин — бесцветный газ с острым запахом, подобным запаху аммиака, а при большом разбавлении напоминающим запах селедочного рассола. Хорошо растворяется в воде, насыщенный раствор содержит 35. . .40% метиламина.

Хлорид метиламмония образует бесцветные кристаллы с т. пл. 225 °C.

В промышленности метиламин получают каталитическим гидрированием цианистого водорода или при взаимодействии метанола и аммиака над катализатором при повышенной температуре:

$$H-C{\equiv}N \xrightarrow[\text{Кат., } t^\circ]{H_2} CH_3-NH_2$$

Метиламин применяется в органическом синтезе для получения лекарственных веществ, красителей и поверхностно-активных веществ.

Диметиламин — газ с неприятным запахом, хорошо растворимый в воде. Хлорид диметиламмония — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 171 °C.

Получают диметиламин каталитическим алкилированием аммиака метанолом:

$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} CH_3NH_2 + (CH_3)_2NH + (CH_3)_3N$$

Его используют в синтезе лекарственных веществ и растворителей (диметилформамид).

Триэтиламин — бесцветная жидкость с характерным запахом аминов. В промышленности его получают каталитическим алкилированием аммиака этанолом:

$$3C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} (C_2H_5)_3N + 3H_2O$$

Триэтиламин используют в органическом синтезе в качестве исходного вещества, растворителя и основного катализатора.

Этилендиамин (этандиамин) $H_2NCH_2CH_2NH_2$ представляет собой бесцветную жидкость с запахом аммиака; т. пл. 8,5 °C, т. кип. 117 °C, хорошо растворяется в воде.

Его получают из дихлорэтана и аммиака:

$$ClCH_2CH_2Cl + 4NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2 + 2NH_4Cl$$

Этилендиамин является важным исходным веществом для синтеза аналитических реагентов (комплексонов) и фунгицидов. Соли этилендиамина с высшими карбоновыми кислотами применяются в текстильной промышленности в качестве мягчителей.

Гексаметилендиамин (гександиамин-1,6) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 42 °C и т. кип. 204 °C, растворяется в воде. Связывает из воздуха CO_2 (на влажном воздухе «дымит»).

В промышленности его получают каталитическим гидрированием динитрила адипиновой кислоты:

$$N{\equiv}C-CH_2CH_2CH_2CH_2-C{\equiv}N \xrightarrow[\text{Ni}]{H_2} H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

Гексаметилендиамин используют для получения полиамидов и синтетического волокна (найлон).

Этаноламины — бесцветные вязкие жидкости, при более низких температурах — кристаллические вещества, хорошо растворяются в воде:

$H_2NCH_2CH_2OH$	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	$N(CH_2CH_2OH)_3$
этаноламин т. пл. 10,5 °C, т. кип. 171 °C	диэтаноламин т. пл. 27,8 °C, т. кип. 271 °C	триэтаноламин т. пл. 21,2 °C, т. кип. 360 °C

Этаноламин получают из этиленоксида и аммиака. Они являются основаниями, в то же время обладают всеми свойствами алканолов.

Этаноламины используют в органическом синтезе для получения эмульгаторов, моющих средств и косметических препаратов, как абсорбенты кислых газов (H_2S, CO_2, HCN) и как ингибиторы коррозии.

Важным производным этаноламина является *холин* [гидроксид триметил (2-гидроксиэтил) аммония]:

$$[(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2OH]OH^- \rightleftarrows (CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2O^- \cdot H_2O$$

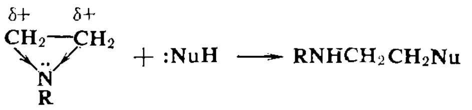
Холин — бесцветное гигроскопичное кристаллическое вещество, является О-основанием, $pH_{BH^+} \sim 9$, его свойствам больше соответствует строение внутренней соли (бетаина), чем гидроксида.

Холин широко распространен в животных и растительных тканях, высоко его содержание в нервной ткани. Холин играет важную роль в обмене веществ, входит в состав фосфолипидов. Важную роль в механизме передачи нервных импульсов (медиации) играет ацетилхолин [хлорид триметил(2-ацетоксиэтил)аммония]: $[(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2OCOCH_3]Cl^-$ — соединение, обладающее очень высокой физиологической активностью.

Этиленимин — бесцветная жидкость с т. кип. 55 °C. Получают его из этаноламина (см. гл. XXIII.А.1).

Этиленимин имеет более слабые основные свойства, чем вторичные амины и даже аммиак ($pK_{BH^+}=7{,}9$). Это свидетельствует о том, что атом азота в этиленимине имеет другой характер гибридизации, чем в диалкиламинах и пиперидине. Энергия связей C—N в этиленимине уменьшена вследствие неполного перекрывания орбиталей (сравните с циклопропаном — гл. V.2 и этиленоксидом — гл. XVI.Б.2).

При взаимодействии с нуклеофильными реагентами у этиленимина и его производных в отличие от обычных вторичных аминов цикл расщепляется, т. е. разрывается связь C—N:

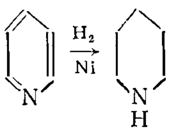


Происходит аминоэтилирование нуклеофильного реагента. Реакцию ускоряет присутствие кислоты.

В присутствии кислот Льюиса происходит полимеризация этиленимина. В мягких условиях можно осуществить реакции у атома азота этиленимина — алкилирование и ацилирование.

Этиленимин и его производные применяют в текстильной промышленности для обработки тканей и в качестве добавки к ракетным топливам. Некоторые производные этиленимина используются в медицине как активные противораковые препараты. Этиленимин очень ядовит.

Пиперидин — бесцветная жидкость со своеобразным аминным запахом; т. кип. 106 °C. Растворяется в воде. Его получают каталитическим гидрированием пиридина:

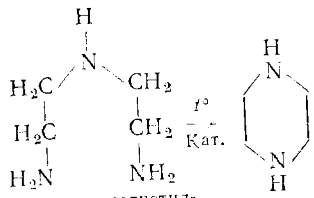


Пиперидин обладает сильными основными свойствами ($pK_{BH^+}=11{,}2$). Его применяют в качестве основного катализатора для

проведения ряда органических реакций и как исходное для получения лекарственных веществ.

Пиперазин — бесцветное гигроскопичное кристаллическое вещество с т. пл. 104 °C и т. кип. 145 °C. Легко образует гексагидрат с т. пл. 44 °C. Растворяется в воде ($\sim 15\%$) и спиртах. Имеет две константы основности: $pK^1_{BH^+}=10$, $pK^2_{BH^+}=5{,}7$.

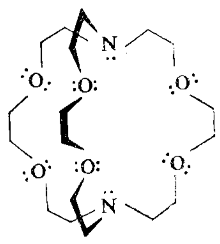
Его получают нагреванием этаноламина в присутствии кислот или каталитической циклизацией производных этилендиамина:



2,2'-диаминодиэтиламин

Пиперазин и его соли используют в медицине и ветеринарии в качестве противопаразитарных средств (антигельминты).

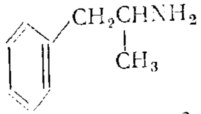
Криптанды представляют собой бициклические макроциклические аминополиэфиры, синтезирующиеся аналогично краун-эфирам (см. гл. XVI.Б.5). Здесь приведено строение наиболее изученного криптанда, содержащего 18-членные циклы.



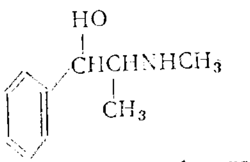
Криптанды образуют очень устойчивые комплексы с ионами металлов (криптаты). Константы стабильности в 100. .1000 раз больше, чем комплексов краун-эфиров. Ион металла помещается в полости внутри молекулы и крепко удерживается между шестью атомами кислорода и двумя атомами азота и не обнаруживается обычными аналитическими реакциями. В кислой среде комплексообразующая способность криптанда исчезает, атомы азота протонируются и комплекс разрушается.

Применяют криптанды как межфазные катализаторы, как экстрагенты металлов в аналитической химии и металлургии редких металлов.

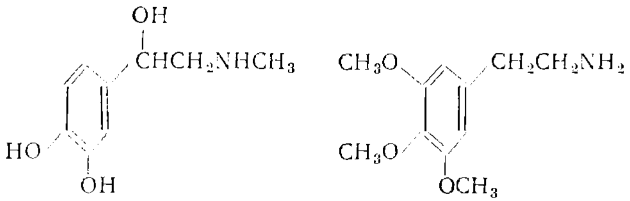
Производные 2-фенилэтиламина. Ряд производных 2-фенилэтиламина обладают высокой физиологической активностью. Некоторые из них синтезируются в живых организмах и выполняют важные функции:



фенамин (1-метил-2-фенилэтиламин)



эфедрин (N-метил-1-метил-2-фенил-2-гидроксиэтиламин)



адреналин [N-метил-2-гидрокси-2-(3,4-дигидроксифенил)-этиламин]

мескалин [2-(3,4,5-триметоксифенил)-этиламин]

Фенамин снимает чувство усталости. Эфедрин проявляет антиспазматические свойства. Адреналин, вырабатываемый надпочечными железами (гормон надпочечников), проявляет сильнейшее физиологическое действие: он сужает кровеносные сосуды, ускоряет сердцебиение, оказывает мобилизирующее действие на организм.

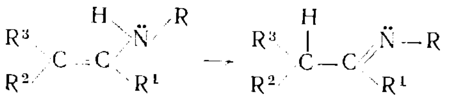
Мескалин — алкалоид некоторых сортов кактусов. При приеме внутрь вызывает эйфорию, красочные галлюцинации.

Все эти амины возбуждают симпатическую нервную систему, иногда их называют симпатомиметическими аминами.

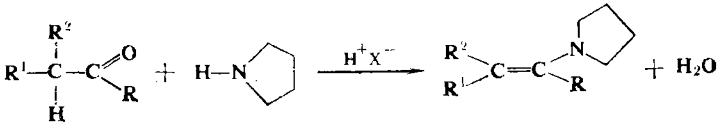
Те амины, которые вырабатываются живыми организмами и играют важную роль в жизненных процессах, называются *биогенными аминами*. К ним, кроме производных фенилэтиламина, принадлежат также холин, ацетилхолин и некоторые производные индола (гл. XXXVI.Б.4).

Б. ЕНАМИНЫ

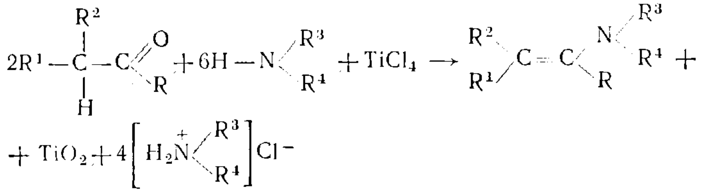
Известны только такие енамины, у которых нет водородных атомов при атоме азота. Другие енамины являются нестабильными и перегруппировываются в азометины (имины), подобно енолам, которые перегруппировываются в карбонильные соединения:



1. Методы получения. Нет прямых методов получения енаминов из галогеналкенов или нитроалкенов. Для получения енаминов используют реакцию карбонильных соединений со вторичными аминами (гл. XXVII.A.3) в присутствии кислого катализатора и средств, связывающих воду. Примером могут служить реакции вторичного амина с карбонильным соединением в присутствии *п*-толуолсульфоновой кислоты в растворе бензола при кипячении. Вода отделяется в виде азеотропной смеси с бензолом:

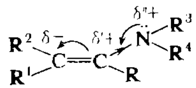


Для катализа реакции и связывания воды успешно применяют $TiCl_4$:



2. Физические свойства и строение. Енамины обычно являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами.

Молекула енамина представляет собой простую сопряженную систему — неподеленная электронная пара атома азота и π-электроны двойной связи.



енамин

Атом азота действует как донор электронов в системе π-связей ($+M$-эффект). В то же время по системе σ-связей действует электроноакцепторный эффект атома азота ($-I$). Лучше всего эту сопряженную систему характеризовать МО расчетами (рис. 93).

Молекула енаминов имеет электронодонорные свойства. Нуклеофильным центром енаминов является углеродный атом. Распределение электронной плотности на ВЗМО свидетельствует о том, что

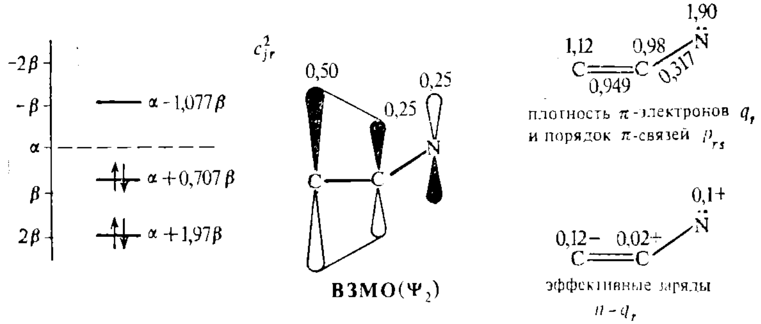


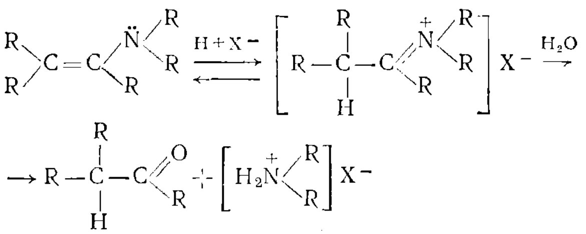
Рис. 93. Значения энергии МО, одноэлектронные плотности ВЗМО, плотность π-электронов, порядки π-связей и эффективные заряды π-электронной системы енамина

наиболее вероятным центром атаки электрофильного реагента является β-углеродный атом.

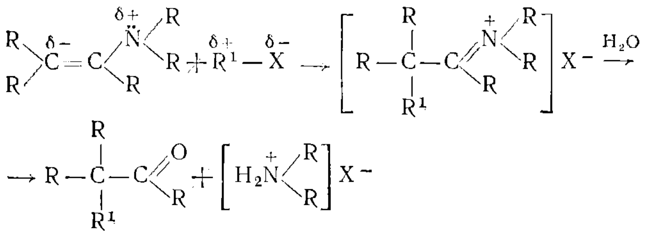
3. Химические свойства. Применение. Енамины легко реагируют с различными электрофильными реагентами.

а) Протонирование. Енамины являются более слабыми основаниями, чем алкиламины, ввиду сопряжения неподеленной электронной пары с двойной связью. При этом енамины имеют два центра протонирования: атом азота и β-углеродный атом. Как показывает опыт, преобладает протонирование атома углерода, в результате чего образуются соли иммония. В водных растворах

соли иммония гидролизуются на карбонильное соединение и вторичный амин:



б) А л к и л и р о в а н и е. Енамины алкилируются галогеналканами или другими алкилирующими реагентами и образуют С-алкилпродукты:



В водных растворах происходит гидролиз соли иммония и образуются карбонильные соединения. Таким путем можно проалкилировать карбонильные соединения (получение енамина из карбонильного соединения, алкилирование и гидролиз — реакция Сторка).

Енамины также легко ацилируются и в конечном счете получаются β-дикетоны.

Реакции енаминов широко используются в органическом синтезе.

Все важные химические реакции енаминов фактически обусловлены превращениями не аминогруппы, а поляризованной связи C=C.

В. АРИЛАМИНЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Основными методами получения ариламинов являются восстановление нитроаренов, алкилирование ариламинов, арилирование аммиака или ариламинов. Некоторые специфические методы будут рассмотрены при описании отдельных представителей.

1. Реакции восстановления. Исторически впервые восстановление нитробензола провел русский химик Н. Н. Зинин (1842): он восстановил нитробензол сульфидами аммония и получил анилин. Позже (1880) А. Гофман сказал: «Если бы Зинин не научил нас ничему более, кроме превращения нитробензола в анилин, и тогда

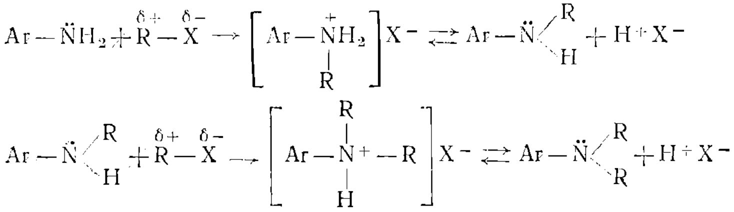
имя его осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии».

Для восстановления нитроаренов до ариламинов в лабораторной практике используют металл (Fe, Zn, Sn) и кислоту, соли металлов в низших степенях окисления ($SnCl_2$, $TiCl_3$), каталитическое гидрирование водородом:

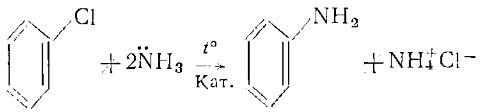
$$Ar-NO_2 \xrightarrow{[H]} Ar-NH_2$$

В промышленности главным образом используют каталитическое гидрирование водородом в жидкой или газовой фазе.

2. Реакции алкилирования служат для получения N-алкил- и N,N-диалкилариламинов. Ариламины алкилируют галогеналканами, алканолами в присутствии кислот или другими алкилирующими реагентами:

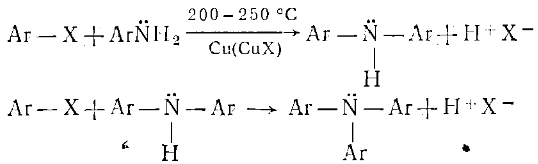


3. Реакции арилирования. Галогенарены с аммиаком и аминами реагируют только в жестких условиях (200—300 °С, давление), легче всего процесс идет в присутствии катализаторов — меди и ее соединений:



Если в молекуле галогенарена в *о*- или *п*-положениях находятся электроноакцепторные группы (NO_2, CN, COR), реакции нуклеофильного замещения атома галогена проходят легче.

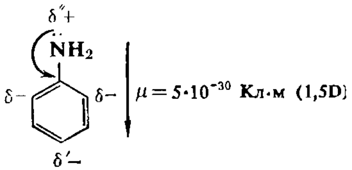
При реакциях галогенаренов с ариламинами в присутствии медного катализатора получают диариламины и триариламины:



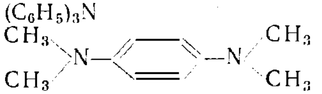
2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Ариламины в чистом виде представляют собой бесцветные жидкости или кристаллические вещества со слабым, но своеобразным запахом. При хранении они желтеют вследствие окисления кислородом воздуха.

1. Полярность связей и электронодонорные свойства. Ариламины характеризуются большей сопряженной системой, чем енамины.



Дипольный момент направлен от атома азота на ареновый цикл. Аминогруппа выступает в качестве сильного электронодонора, проявляя $+M$-эффект. По сравнению с аренами и фенолами ариламины имеют более сильные электронодонорные свойства. При этом электронодонорные свойства увеличиваются числом аминогрупп и арильных групп в молекуле. Это хорошо видно при сравнении энергий ионизации различных ариламинов:

Соединение	ЭИ, эВ	Соединение	ЭИ, эВ
C_6H_5OH	8,4	$(C_6H_5)_3N$	6,9
$C_6H_5NH_2$	7,7		6,75
$C_6H_5N(CH_3)_2$	7,1		

В семье арилендиаминов находятся очень сильные нейтральные электронодоноры (например, N,N,N',N'-тетраметил-*п*-фенилендиамин).

2. Результаты расчетов молекулы анилина методом МО. Наиболее полное представление о распределении электронной плотности в молекуле анилина можно получить при рассмотрении результатов расчета по методу молекулярных орбиталей Хюккеля (рис. 94).

Видно, что уменьшилась плотность неподеленной электронной пары на атоме азота и увеличилась плотность на *о*- и *п*-углеродных атомах. На высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) π-электронная плотность сильно делокализована, главным образом перераспределена между атомом азота и *о*- и *п*-углеродными атомами.

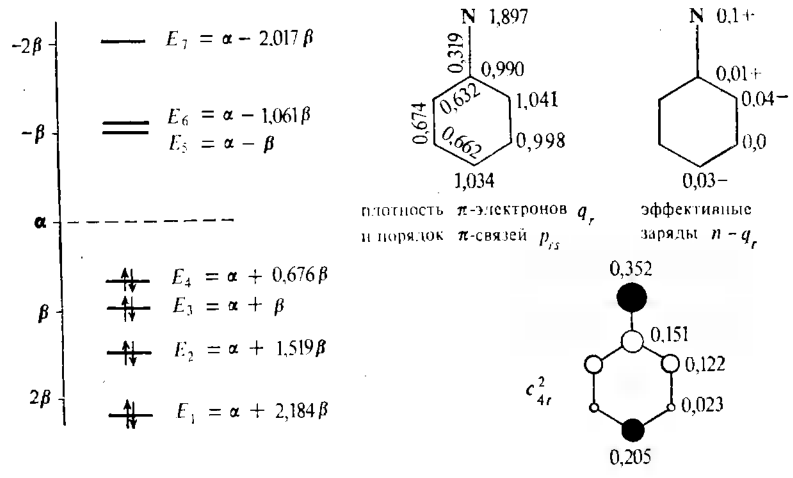


Рис. 94. Значения энергии МО, одноэлектронные плотности ВЗМО, плотность π-электронов, порядки π-связей и эффективные заряды π-электронной системы анилина

3. Спектры поглощения. По сравнению со спектрами поглощения фенола для анилина максимумы поглощения в УФ-спектрах сдвинуты в длинноволновую область. Это соответствует расчету по методу МО. Ниже приведены максимумы поглощения и интенсивность поглощения фенола и анилина для водных растворов. В этом случае тонкая структура не наблюдается.

Соединение	Максимум поглощения, нм	Интенсивность ε
Фенол	210,5	6200
	270	1450
Анилин	230	8600
	280	1430

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ариламины являются сильными электронодонорными реагентами, которые имеют в отличие от алкиламинов несколько реакционных центров. Атака электрофильного реагента может происходить как у атома азота, так и у углеродных атомов бензольного цикла в *о*- или *п*-положениях. В качестве промежуточных продуктов могут образоваться комплексы с переносом заряда. В ряде случаев происходит полный отрыв электрона от молекулы ариламина (окисление) и образование дальнейших продуктов превращения, обычно глубокоокрашенных соединений.

1. Основность. Ариламины в отличие от алкиламинов являются слабыми основаниями. Протон присоединяется к атому азота:

$$Ar{-}\ddot{N}RR^1 + H^+X^- \rightleftharpoons \left[Ar{-}\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R^1}{N}}{-}H \right]^+ X^-$$

Ниже приведены константы кислотности аммониевых ионов метиламина и некоторых ариламинов.

Соединение	pK_{BH^+} (H_2O)	Соединение	pK_{BH^+} (H_2O)
CH_3NH_2	10,6	*п*-$O_2NC_6H_4NH_2$	1,0
$C_6H_5NH_2$	4,6	$(C_6H_5)_2NH$	0,78
$C_6H_5N(CH_3)_2$	5,1		

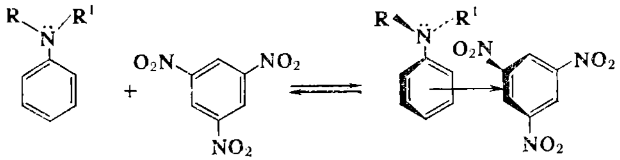
Уменьшение основности анилина по сравнению с метиламином почти в миллион раз связано со значительной делокализацией неподеленной электронной пары атома азота. Присоединению протона препятствует стабильность сопряженной системы, так как протонирование атома азота ведет к нарушению сопряженной системы, неподеленная электронная пара связывается.

При введении электроноакцепторной группы в бензольный цикл или присоединении к атому азота арильной группы основность ариламинов резко уменьшается.

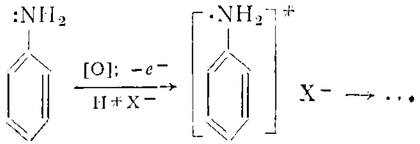
Соли ариламмония образуют бесцветные кристаллы, растворимые в воде. В водных растворах они частично гидролизуются. От-

носительно мало растворимыми являются гидросульфаты ариламмония.

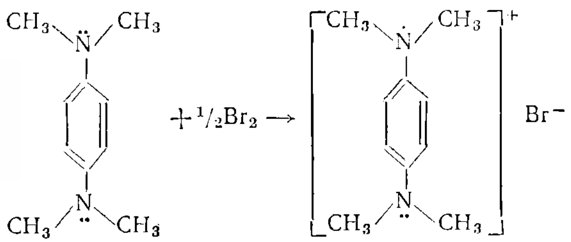
2. Образование комплексов с переносом заряда, окисление. Ариламины как электронодонорные соединения образуют с сильными электроноакцепторами донорно-акцепторные комплексы (комплексы с переносом заряда, КПЗ). Часто это обнаруживается по изменению цвета раствора при смешении компонентов, так как при образовании КПЗ появляется новая полоса поглощения в видимой области спектра (гл. XXX.3.4). В некоторых случаях удается изолировать КПЗ в кристаллическом состоянии. Например, образование КПЗ с динитро- или тринитроаренами:



При взаимодействии ариламинов с сильными окислителями ($NaOCl$, CrO_3 и др.) происходит отрыв электрона и образование катион-радикалов, которые реагируют дальше и образуют красители:

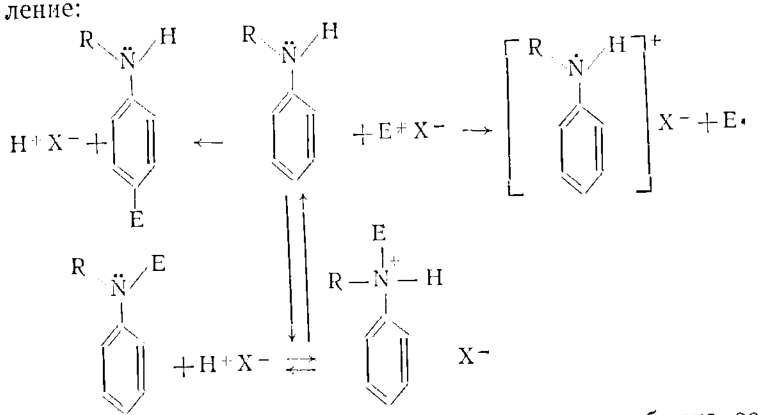


При увеличении электронодонорных свойств (уменьшении ЭИ) ариламинов возможно получение стабильных катион-радикальных солей. Это характерно для производных *п*-фенилендиамина, триариламинов:



синий Вюрстера

3. Реакции с различными электрофильными реагентами. В зависимости от типа электрофильного реагента, условий реакции (температуры, растворителя) и энергии ионизации ариламина реакция осуществляется у атома азота или углерода, или происходит окисление:



Реакции с С-электрофилами обычно заканчиваются образованием связи C—N. Реакции N-алкилирования и N-ацилирования идут медленнее по сравнению с алкиламинами ввиду уменьшения основности атома азота:

$$Ar\ddot{N}H_2 + RR^1R^2\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow \left[Ar-\overset{H}{\underset{H}{N^+}}-CRR^1R^2\right]X^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Ar-\underset{H}{\ddot{N}}-CRR^1R^2 + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X}$$

$$Ar-\ddot{N}H_2 + \overset{\delta-}{O}=\overset{\delta+}{C}\begin{matrix}R\\X\end{matrix} \longrightarrow Ar-\underset{H}{\ddot{N}}-C\begin{matrix}R\\O\end{matrix} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X}$$

При реакции ариламинов с хлороформом и щелочью образуются изоцианиды (гл. XXXIII. Л).

С альдегидами ариламины образуют имины (гл. XXVII. Д.1), в отдельных случаях наблюдается реакция по бензольному циклу.

Из реакций с N-электрофилами важно нитрозирование. Первичные ариламины образуют соли диазония:

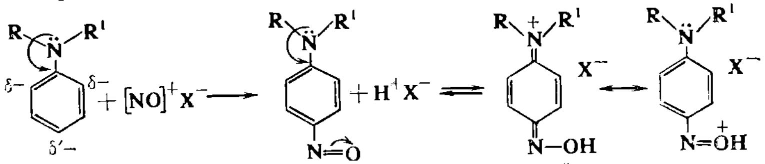
$$Ar-\ddot{N}H_2 + [NO]^+X^- \longrightarrow \left[Ar-\overset{H}{\underset{H}{N^+}}-N=O\right]X^- \longrightarrow [Ar-\overset{+}{N}\equiv N]X^- + H_2O$$

Эта реакция называется *диазотированием* и подробно рассмотрена в гл. XXV.A.1.

Вторичные ариламины при нитрозировании образуют N-нитрозоамины:

$$Ar\underset{H}{\ddot{N}}-R + [NO]^+X^- \longrightarrow \left[Ar-\overset{NO}{\underset{H}{N^+}}-R\right]X^- \rightleftarrows Ar-\overset{NO}{\ddot{N}}-R + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X}$$

Третичные ариламины дают продукты С-нитрозирования:



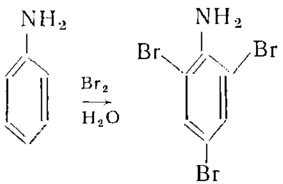
Нитрование обычными нитрующими реагентами не дает желаемых результатов. В кислой среде атом азота блокирован протоном и активация бензольного цикла не происходит. В более жестких условиях осуществляются реакции нитрования, окисления и деструкции. Для получения нитроанилинов лучше пользоваться нитрованием N-ацилариламинов (N-защищенных ариламинов).

Нитрование $[NO_2]^+BF_4^-$ при низких температурах дает N-нитроариламины или продукты окисления.

Ариламины очень легко реагируют с солями арендиазония (гл. XXV. А.3).

О-Э л е к т р о ф и л ы (НООН, ROOR¹) обычно вызывают окисление ариламинов с образованием катион-радикалов. В мягких условиях возможно образование N-оксидов. Ариламины с электроноакцепторными группами (нитроанилины) более устойчивы к окислению. При действии сильных окислителей в этом случае происходит окисление аминогруппы в нитрогруппу.

Г а л о г е н ы, взаимодействуя с ариламинами, при низких температурах в присутствии щелочи могут образовать N-галогенариламины. Эти соединения перегруппировываются в галогенариламины. При бромировании в водных растворах образуются бромариламины. Например, анилин дает триброманилин:

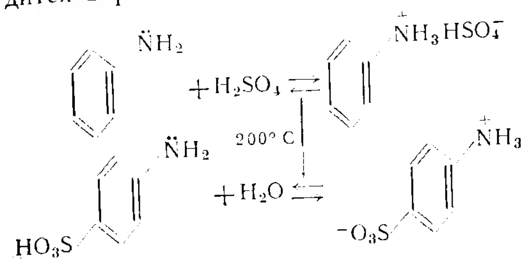


Хлор в водных растворах обычно окисляет анилин с образованием синих красителей.

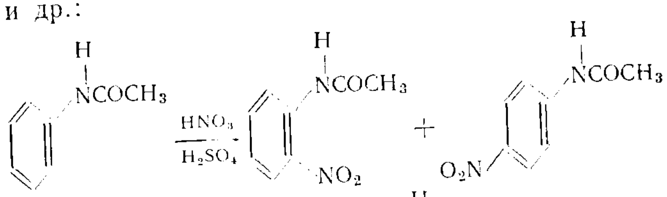
Р е а к ц и и S-э л е к т р о ф и л о в с ариламинами могут давать соединения со связью N—S (например, реакции с R—S—Cl, $SOCl_2$, SO_3, RSO_2Cl):

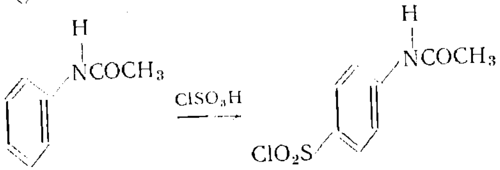
$$Ar-\ddot{N}H_2 + RSO_2Cl \longrightarrow Ar\ddot{N}HSO_2R + H^+Cl^-$$

Реакция с серной кислотой приводит к соли — гидрогенсульфату ариламина. Но при нагревании до 200 °С гидрогенсульфат ариламина превращается в сульфоновую кислоту. Предполагается, что сульфируется непротонированный ариламин, который находится в равновесии с аммониевым ионом:

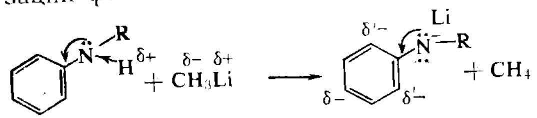


4. Защита аминогруппы в реакциях электрофильного замещения. Аминогруппа защищается ацилированием. Таким путем исключаются реакции по атому азота и окисление. Но ациламиногруппа сохраняет электронодонорные свойства и ориентирует вступающую группу в *о-* и *п*-положения. После проведения реакции ацильную группу отщепляют кислым или щелочным гидролизом. Эти реакции используют для получения нитроариламинов, сульфонилхлоридов и др.:





5. Ионизация связи N—H. Ариламины являются относительно более сильными NH-кислотами, чем алкиламины и аммиак, что объясняется большей полярностью связи N—H и делокализацией отрицательного заряда в сопряженном анионе (аналогично стабилизации фенолят-иона):



Ариламиды металлов обычно получают реакцией ариламина с металлорганическими соединениями.

NH-кислотность ариламинов значительно увеличивается введением в *о-* или *п*-положения или у атома азота электроноакцепторных групп (NO_2, COR), которые участвуют в делокализации заряда:

Соединение . . .	$C_6H_5NH_2$	*п*-$O_2NC_6H_4NH_2$	2,4,6-$(O_2N)_3C_6H_2NH_2$
pK_a	27	18,4	12,2

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

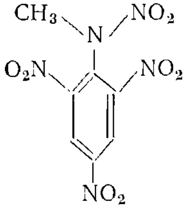
Анилин является бесцветной жидкостью со своеобразным запахом; т. пл. —6 °С, т. кип. 184,4 °С, мало растворим в воде (~3,4%), вода незначительно растворяется в анилине (~5%). Хлорид анилиния $[C_6H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^-$ образует бесцветные кристаллы с т. пл. 198 °С.

Анилин впервые был получен в 1826 г. О. Унфердорбеном при нагревании природного синего красителя индиго с $Ca(OH)_2$ и назван «кристаллином». В 1834 г. Ф. Рунге выделил анилин из каменноугольной смолы и назвал это вещество «кианолом». Ю. Фрицше в 1841 г., нагревая индиго с КОН, получил соединение, названное им «анилином». В 1842 г. Н. Н. Зинин при восстановлении нитробензола сульфидами аммония получил вещество, которое назвал «бензидамом». В 1843 г. А. Гофман доказал, что все эти вещества идентичны и предложил оставить название *анилин*.

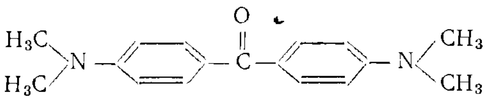
В настоящее время в мире производится более 1 млн т анилина в год, главным образом каталитическим восстановлением нитробензола водородом в газовой фазе над NiS/Al_2O_3 или Cu/SiO_2 при 200—300 °С. Его используют главным образом для синтеза мономеров — диизоцианатов — при получении полиуретанов (гл. XXXV. Б.3, XXXV.В.1), для синтеза производных бензтиазола (гл. XXXVII. В) — ускорителей вулканизации для резиновой промышленности, для синтеза антиоксидантов, красителей, лекарственных веществ и т. д.

N,N-*Диметиланилин* — бесцветная жидкость со своеобразным запахом; т. пл. 2,5 °С, т. кип. 193 °С, мало растворим в воде (~1%). Его получают, алкилируя анилин метанолом в присутствии серной кислоты под давлением или диметиловым эфиром в газовой фазе над катализатором.

N,N-Диметиланилин используют для синтеза красителей и взрывчатых веществ. При нитровании получают 2,4,6-тринитро-N-нитро-N-метиланилин (тетрил) — бризантное взрывчатое вещество. При ацилировании фосгеном получают *кетон Михлера* — важное исходное для синтеза красителей:



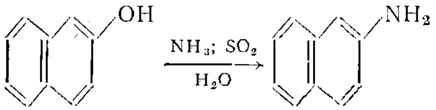
тетрил



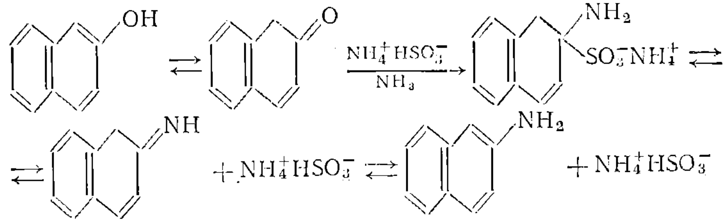
кетон Михлера

β-*Нафтиламин* — бесцветное, темнеющее на воздухе кристаллическое вещество; т. пл. 113 °С.

Его получают, нагревая β-нафтол при 130—150 °С в автоклаве с NH_3 и SO_2 в водной среде:



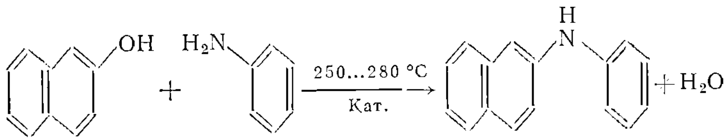
Реакцию открыл Х. Бухерер (1903—1904). Предполагают, что гидросульфит аммония ($NH_3+SO_2+H_2O \rightleftarrows NH_4^+HSO_3^-$) реагирует с таутомерной кетонной формой β-нафтола:



В свою очередь β-нафтиламин, взаимодействуя с $NaHSO_3+H_2O$, превращается в β-нафтол.

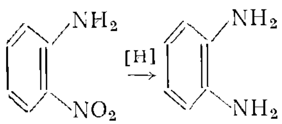
β-Нафтиламин используют для синтеза красителей. В настоящее время его широкое промышленное производство приостановлено, так как он обладает канцерогенными свойствами.

Большое значение имеет N-фенил-β-нафтиламин, который получают нагреванием β-нафтола с анилином:



Под названием «Неозон Д» его применяют в качестве антиоксиданта для стабилизации резиновых изделий и других полимерных материалов.

о-Фенилендиамин — бесцветное кристаллическое вещество с т.пл. 102 °С. Его получают восстановлением *о*-нитроанилина:



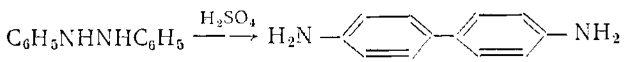
о-Фенилендиамин используют для синтеза гетероциклических соединений.

n-Фенилендиамин — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 147 °С, на воздухе темнеет (окисляется).

Получают его восстановлением *n*-нитроанилина. *n*-Фенилендиамин и его N,N-диалкилпроизводные применяются для синтеза азиновых красителей.

Бензидин (4,4'-диаминобифенил) — бесцветное кристаллическое вещество, темнеющее на воздухе; т. пл. 127 °С.

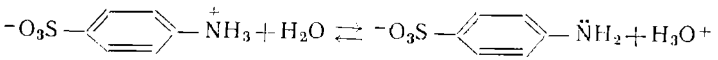
Его получают из гидразобензола в реакции бензидиновой перегруппировки (гл. XXIV.2.2):



Бензидин применяют для получения азокрасителей и в качестве аналитического реагента.

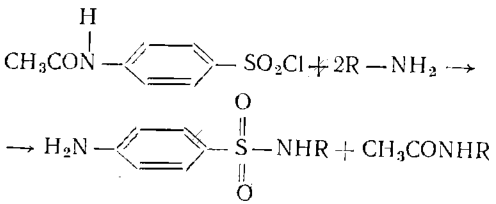
Сульфаниловая кислота (*п*-аминобензолсульфоновая кислота) представляет собой бесцветное высокоплавкое вещество, малорастворимое в воде (~1%), растворимое в щелочи. Ее получают взаимодействием анилина и серной кислоты.

Сульфаниловая кислота существует в виде внутренней соли; является слабой NH-кислотой ($pK_a = 4{,}2$ в водном растворе):



Она применяется в промышленности азокрасителей.

Исключительно важное практическое значение имеет амид сульфаниловой кислоты и его N-замещенные (у амидной группы) производные. Получают их из *п*-ацетиламинобензолсульфонилхлорида:



Эти соединения используются в медицине как эффективные антибактериальные средства для лечения различных инфекционных заболеваний. Химико-терапевтический эффект сульфаниламидов был открыт в 1932 г. Г. Домагком. В медицинской практике сейчас используют несколько препаратов, например: белый стрептоцид (R = H), норсульфазол (R = 2-тиазолил), сульфадимезин (R=4,6-диметил-2-пиримидил) и др.

Глава XXIV

ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРАЗИНА

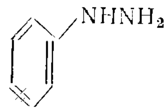
Производные гидразина образуются при замещении одного или нескольких атомов водорода в молекуле гидразина H_2NNH_2 углеводородными остатками.

Производные гидразина классифицируются по степени замещения атомов водорода:

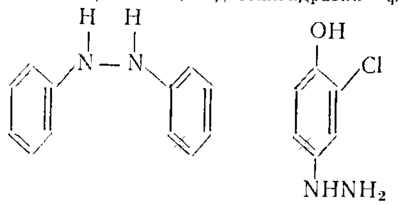
монозамещенные	$R\ddot{N}H\ddot{N}H_2$
N,N-дизамещенные	$(R^1)(R)\ddot{N}\ddot{N}H_2$
N,N'-дизамещенные	$R\ddot{N}H\ddot{N}HR^1$
тризамещенные	$(R^1)(R)\ddot{N}\ddot{N}(R^2)(H)$
тетразамещенные	$(R^1)(R)\ddot{N}\ddot{N}(R^2)(R^3)$
соли гидразиния	$[R\overset{+}{N}H_2\ddot{N}H_2]X^-$, $[R\overset{+}{N}H_2\overset{+}{N}H_2R^1]2X^-$

Номенклатура производных гидразина основывается на тех же правилах, что и номенклатура аминов; к названию углеводородного остатка присоединяют суффикс *-гидразин*. Называя сложные соединения, используют префикс *гидразино-*. Для некоторых типов производных сохранились исторические названия, например N,N'-диарилгидразины называют гидразоаренами:

CH_3NHNH_2 — метилгидразин; $C_2H_5NHNHC_2H_5$ — N,N'-диэтилгидразин;



фенилгидразин



N,N'-дифенилгидразин, гидразобензол; 2-хлор-4-гидразинофенол

$$\left[(CH_3)_2\overset{+}{N}H-NH_2\right]Cl^-$$

хлорид N,N-диметилгидразиния

$$\left[CH_3-\overset{+}{N}H_2-\overset{+}{N}H_2-CH_3\right]SO_4^{2-}$$

сульфат N,N'-диметилгидразиния (2+)

А. АЛКИЛГИДРАЗИНЫ

1. Методы получения. Алкилгидразины получают реакциями алкилирования и восстановления. Эти методы подобны методам получения алкиламинов:

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X}+H_2\ddot{N}-\ddot{N}H_2 \longrightarrow [R\overset{+}{N}H_2\ddot{N}H_2]X^-$$

$$(R^1)(R)N-N=O \xrightarrow{[H]} (R^1)(R)N-NH_2$$

Для получения алкилгидразинов используют также реакции с N-хлораминами:

$$R-NH_2+\overset{\delta-}{Cl}-\overset{\delta+}{N}H-R^1 \xrightarrow{Na^+OH^-} R-NH-NH-R^1+Na^+Cl^-$$

2. Физические и химические свойства. Применение. Алкилгидразины — бесцветные вещества, обычно жидкости. Они имеют основные свойства и образуют соли. Основность их меньше, чем

алкиламинов, так как сам гидразин менее основен (pK_{BH^+}=7,9), нежели аммиак (pK_{BH^+}=9,25). Это объясняется взаимодействием двух рядом стоящих атомов азота.

Для N-алкил- и N,N-диалкилгидразинов характерны все реакции первичных аминов. При нитрозировании N-алкилгидразинов получаются новые соединения — азиды:

$$R\ddot{N}H\ddot{N}H_2 \xrightarrow[H^+X^-]{HNO_2} R-\bar{\ddot{N}}-\overset{+}{N}\equiv N$$

N,N'-Диалкилгидразины при взаимодействии с окислителями превращаются в азосоединения:

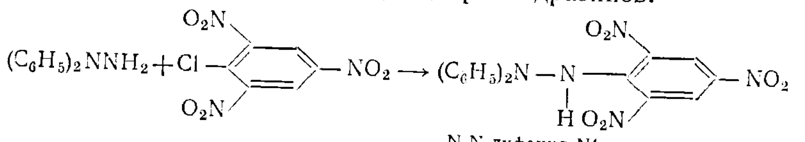
$$R-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-R^1 \xrightarrow{[O]} R-N=N-R^1$$

Б. АРИЛГИДРАЗИНЫ

1. Методы получения. Моноарилгидразины получают при мягком восстановлении арендиазониевых солей (гл. XXV.A.3), например $SnCl_2$ в водных растворах:

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- \xrightarrow[H_2O,\ HCl]{SnCl_2} [Ar-NH\overset{+}{N}H_3]Cl^- \rightleftarrows ArNHNH_2+H^+Cl^-$$

Нитроарилгидразины получают арилированием гидразина хлорнитроаренами. N,N'-Диарилгидразины получают восстановлением нитроаренов в щелочной среде (гл. XXI.B.3). Триарилгидразины получают арилированием N,N-диарилгидразинов:



N,N-дифенил-N'-пикрилгидразин

2. Физические и химические свойства, применение. А р и л г и д р а з и н ы. Простейшие арилгидразины — бесцветные жидкости со своеобразным запахом, нитроарилгидразины — кристаллические вещества.

Арилгидразины являются слабыми основаниями. Для фенилгидразина pK_{BH^+}=5,2 (для анилина pK_{BH^+}=4,6):

$$C_6H_5\ddot{N}H\ddot{N}H_2+H^+X^- \rightleftarrows [C_6H_5\ddot{N}H\overset{+}{N}H_3]X^-$$

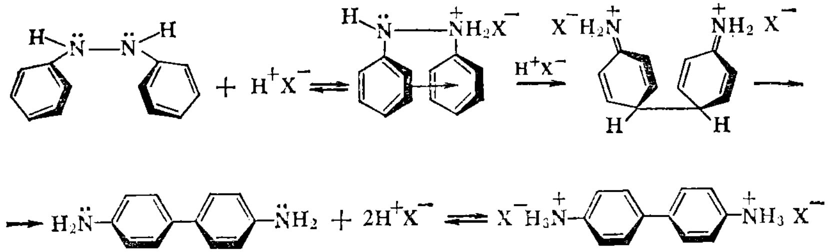
Арилгидразины используют для синтеза гетероциклических соединений (пиразолы, пиразолоны, пиридазоны) и в качестве аналитических реагентов для идентификации альдегидов и кетонов (гл. XXVII.Д.3):

$$ArNHNH_2+\begin{matrix}R^1\\R\end{matrix}\!\!>\!C=O \rightarrow \begin{matrix}R^1\\R\end{matrix}\!\!>\!C=NNHAr+H_2O$$

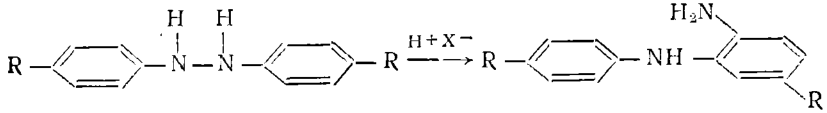
2. N,N'-Д и а р и л г и д р а з и н ы (гидразоарены) — бесцветные кристаллические вещества, при хранении окисляются кислородом воздуха и становятся желто-красными.

Гидразоарены являются слабыми основаниями (p$K_{BH^+}\approx$0,5. . . . . .1,5). В кислой среде быстро происходит своеобразная перегруппировка, в результате которой получаются производные бифенила (бензидин и его производные) — *бензидиновая перегруппировка*. Впервые эту перегруппировку наблюдал Н. Н. Зинин в 1845 г.

Реакция проходит внутримолекулярно и ее механизм до конца не выяснен. Предполагают, что перегруппировка происходит в результате протонирования атомов азота и внутримолекулярного синхронного (одновременного) разрыва связи N—N и образования связи C—C во внутримолекулярном донорно-акцепторном комплексе. Скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации протона [H][2]



Если оба *п*-положения заняты, образуются *о*-аминодифениламины — *семидиновая перегруппировка*:



При восстановлении гидразоаренов образуются ариламины, а при окислении — азоарены:

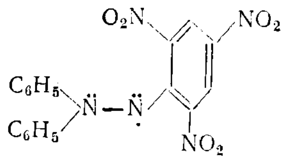
$$\underset{\text{ариламин}}{2ArNH_2} \xleftarrow{[H]} Ar-\underset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{H}{\overset{|}{N}}-Ar \xrightarrow{[O]} \underset{\text{азоарен}}{Ar-N=N-Ar}$$

3. Т р и а р и л г и д р а з и н ы замечательны тем, что при окислении могут образовывать стабилизированные свободные радикалы — триарилгидразилы:

$$\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!>\!\ddot{N}-\ddot{N}\!<\!\begin{matrix}Ar\\H\end{matrix} \xrightarrow{[O]} \begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!>\!\ddot{N}-\dot{\ddot{N}}\!-Ar$$

Удивительно стабильным свободным радикалом является дифенилпикрилгидразил: ни в растворах, ни в твердом состоянии он не

димеризуется:



Соединение используют для калибровки ЭПР спектрометров.

Глава XXV

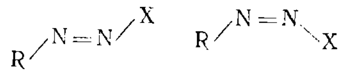
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Диазосоединения содержат группировки $=N_2$ или $—N_2^+X^-$ (диазогруппа, диазониевая группа), которые связаны с одним атомом углерода углеводородного остатка.

К диазосоединениям относят:

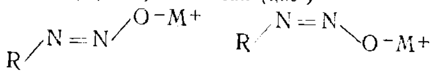
соли диазония $[R—\overset{+}{N}\equiv N]X^-$

диазопроизводные

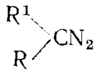


анти-(транс-) *син-(цис-)*

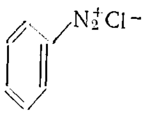
диазотаты



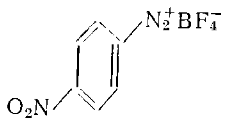
диазоалканы



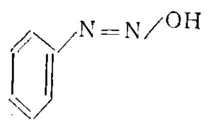
Примеры номенклатуры:



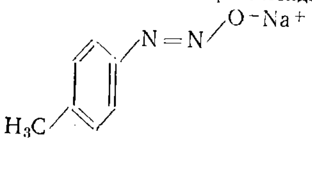
хлорид бензолдиазония



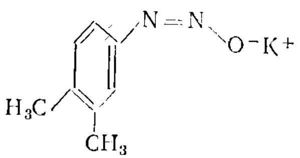
тетрафторборат *п*-нитробензолдиазония



бензол-*анти*-диазогидроксид



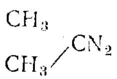
п-толуол-*анти*-диазотат натрия



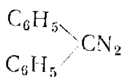
3,4-диметилбензол-*син*-диазотат калия

CH_2N_2

диазометан



2-диазопропан



дифенилдиазометан

А. СОЛИ АРЕНДИАЗОНИЯ

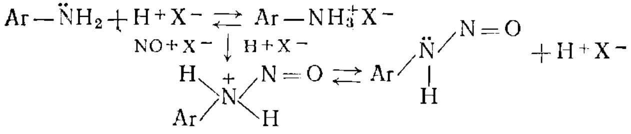
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Главным способом получения солей диазония является взаимодействие первичных ариламинов с нитрозирующими реагентами ($HNO_2+H^+X^-$, NOX, $[NO]^+BF_4^-$, $NO+NO_2$, $RONO+H^+X^-$) — *реакция диазотирования*. Реакцию проводят при пониженной температуре (0—5 °C).

Реакцию открыл П. Грис (1858):

$$Ar—NH_2 \xrightarrow[0-5\,°C]{NaNO_2;\ H^+X^-} [Ar\overset{+}{N}\equiv N]\,X^-$$

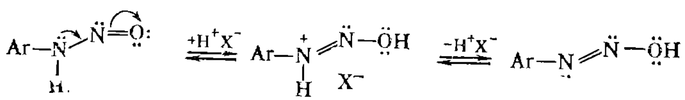
Механизм реакции диазотирования весьма сложен. Считают, что промежуточным продуктом является N-нитрозоамин:



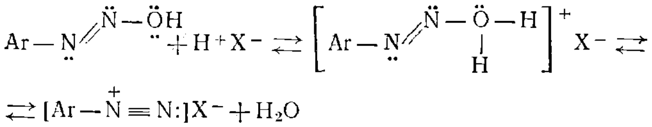
При взаимодействии $NaNO_2$ с кислотой образуется азотистая кислота HNO_2, которая в кислой среде переходит в нитрозильные производные:

$$O=\overset{\delta+}{N}—\overset{\delta-}{X} \rightleftarrows ON^+X^- \quad (X=Br,\ Cl,\ HSO_4)$$

N-Нитрозоамин в кислой среде легко переходит в свою таутомерную форму — диазогидроксид:



который в кислой среде превращается в катион диазония:

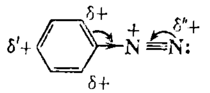


Соли диазония обычно получают в водных растворах и непосредственно используют для дальнейших реакций. Кристаллические соли арендиазония могут быть получены в растворе этанола при диазотировании алкилнитритами RONO в присутствии соответствующей кислоты. Некоторые соли диазония малорастворимы в воде и могут быть осаждены из водных растворов ($ArN_2^+X^-$, где $X=BF_4$, ClO_4, $HgCl_3$ и другие комплексные анионы).

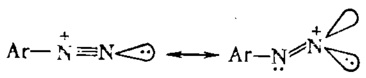
2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Соли арендиазония — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. Соединения нестабильны, некоторые взрывчаты. Особенно опасны перхлораты и нитраты, которые взрываются как от трения, так и от нагревания. Более стабильными являются тетрафторбораты и другие соли с комплексными анионами.

Ион арендиазония является сопряженным ионом, в котором осуществляется сильное взаимодействие между π-электронной системой арена и тройной связью диазониевой группы:

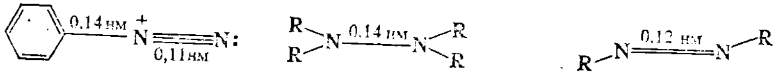


Оба атома азота находятся в состоянии *sp*-гибридизации, при этом один из них имеет положительный заряд. Это вызывает электронное смещение в диазониевой группировке:



Второй атом азота приобретает некоторый положительный заряд. Это может быть изображено мезомерной граничной структурой, в которой положительный заряд полностью локализован на этом атоме азота. Второй атом азота является главным центром реакции в превращениях диазониевых солей.

По данным рентгеноструктурного анализа, группировка C—N—N является линейной и связь N—N по длине соответствует тройной:



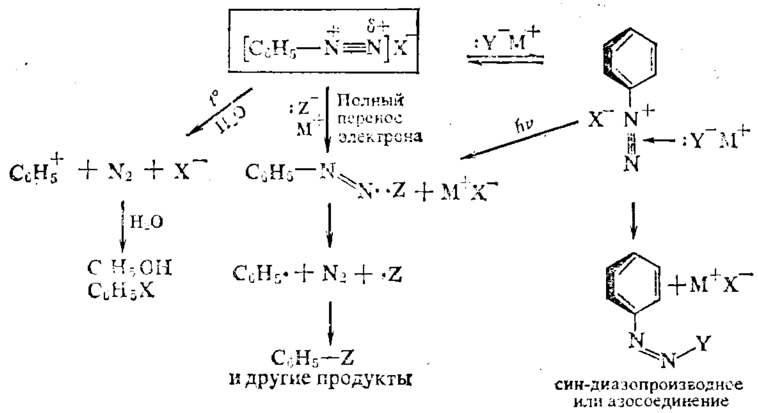
Диазониевая группа принадлежит к самым сильным электроноакцепторным группировкам в органических соединениях, она оказывает бо́льший эффект, чем нитрогруппа. Сам ион арендиазония является сильным электроноакцептором.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

Для солей диазония характерны реакции двоякого типа: реакции у атома азота с сохранением азота в молекуле и реакции с замещением диазониевой группы и выделением азота. Все эти реакции проходят при взаимодействии с нуклеофильными реагентами (см. схему 1).

Катион диазония как электрофильная частица (кислота Льюиса) с электронодонорными реагентами может образовывать комплекс с переносом заряда и дальше — продукт присоединения по атому азота. В случае сильных доноров возможен полный перенос элект-

Схема 1. Превращение солей диазония



рона с возникновением свободных радикалов и продуктов их разложения и взаимодействия. Особое место занимают термические превращения, где возможно образование карбокатионов. Некоторые замещенные соли диазония разлагаются фотохимически при освещении ультрафиолетовым и интенсивным видимым светом.

Присоединение нуклеофила к диазониевой группе всегда ведет к образованию *син*-диазопроизводного или азосоединения. Это своеобразное явление до сих пор не нашло удовлетворительного объяснения. Предполагают, что причина образования *син*-изомера кроется в особенностях строения промежуточного комплекса с переносом заряда и особенностях молекулярных орбиталей катиона диазония и *син*- и *анти*-диазопроизводных. *син*-Диазопроизводные и азосоединения легко изомеризуются в *анти*-изомеры.

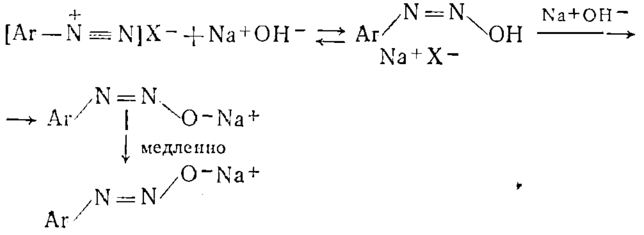
1. Образование и строение диазотатов. При добавлении к раствору соли диазония щелочи выкристаллизовываются диазотаты:

$$ArN_2^+X^- + 2Na^+OH^- \longrightarrow ArN{=}NO^-Na^+ + Na^+X^- + H_2O$$

Диазотаты — относительно стабильные соединения, умеренно растворимые в воде. Каждой соли диазония соответствуют два диазотата. Тот, что выделяется из раствора, сохраняет некоторые свойства солей диазония (например, в водных растворах дает реакции азосочетания с фенолами, ариламинами). После хранения или кристаллизации этого диазотата образуется другой диазотат (*изо*-диазотат), который утратил способность к азосочетанию. При подкислении растворов диазотатов опять образуется соль диазония. А. Ганч (1894) объяснил существование двух диазотатов *син*-*анти*-изомерией. Строение и реакционная способность диазотатов были объектом ожесточенных споров более 70 лет. Прав оказался А. Ганч.

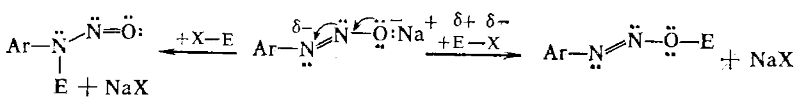
Ион диазония в щелочной среде (pH 10—12) быстро (в сотые доли секунды) присоединяет гидроксильный ион и превращается в *син*-диазотат, который медленно изомеризуется в *анти*-диазотат.

Изомеризацию ускоряют нагреванием и присутствием электроноакцепторных групп в бензольном цикле. Например, при 20 °С *син-п*-нитробензолдиазотат изомеризуется в *анти*-изомер в течение нескольких секунд:

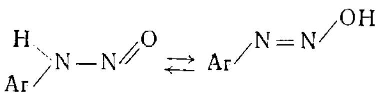


Очевидно, *син*- и *анти*-диазотаты значительно отличаются по своему пространственному строению. *син*-Изомер не должен иметь планарной структуры ввиду отталкивания атома кислорода и атома водорода в *о*-положении цикла. В этом случае система менее стабильна.

Диазотат-ион, подобно енолят-иону (гл. XV.А.4), является сопряженным амбидентным анионом, имеющим несколько нуклеофильных реакционных центров. Атака электрофильного реагента может происходить по атомам O или N:



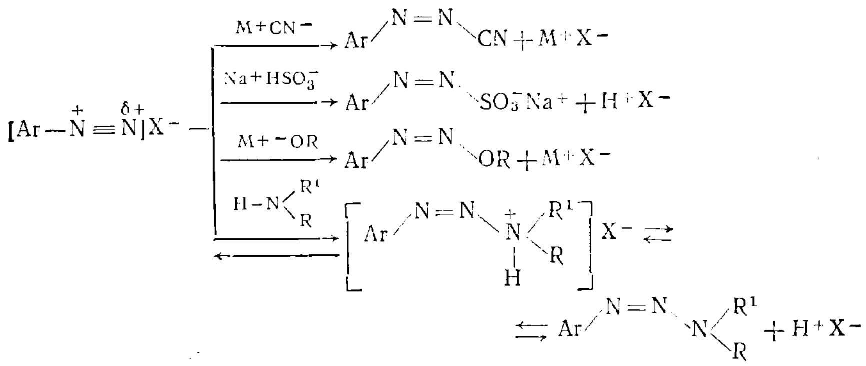
При протонировании диазотат-иона могут образоваться диазогидроксид и N-нитрозоамин, которые являются таутомерными веществами:



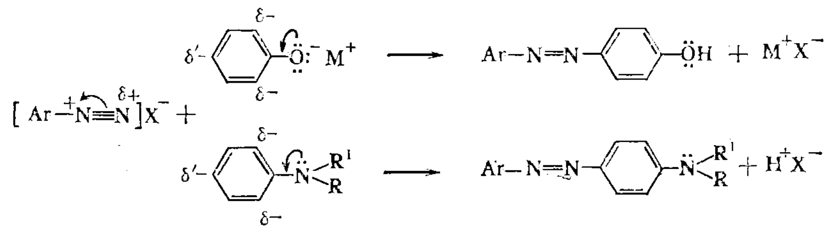
Более стабильной таутомерной формой является, как правило, та, которая имеет меньшую кислотность. В большинстве случаев меньшую кислотность имеет N-нитрозоамин. В избытке кислоты он превращается в катион диазония.

2. Реакции с различными нуклеофильными реагентами. Соли арендиазония взаимодействуют с нуклеофильными ионами или нейтральными нуклеофилами с образованием диазопроизводных.

При реакции арендиазониевых солей с алифатическими и циклическими первичными и вторичными аминами образуются диазоаминосоединения — триазены, которые в кислой среде снова превращаются в диазониевые соли. В случае ариламинов триазены тоже могут быть получены, но стабильным конечным продуктом является азосоединение:



Особое место занимают реакции с фенолятами и ариламинами, в которых образуются азосоединения, т. е. происходит электрофильное замещение в бензольном цикле. Реакция называется *азосочетанием* и имеет фундаментальное значение в получении азокрасителей:



В реакции азосочетания сначала образуются *син*-азосоединения, которые затем быстро изомеризуются в *анти-(транс-)*азосоединения.

При взаимодействии с мягкими восстанавливающими агентами в кислой среде наблюдается образование арилгидразинов:

$$[Ar\overset{+}{N}\equiv N]\,Cl^- \xrightarrow[H_2O;\ HCl]{SnCl_2} [ArNHNH_3]^+Cl^-$$

3. Реакции с выделением азота. Для солей арендиазония характерны реакции, в которых выделяется азот и вместо группировки N_2^+ вступает другой атом или группировка, в том числе водородный атом. Эти реакции реализуются тремя способами:

а) при взаимодействии с сильными электродонорами, иногда в присутствии катализатора;

б) при нагревании;

в) при ультрафиолетовом освещении, а в некоторых реакциях — видимым светом.

а) Р е а к ц и и с о л е й д и а з о н и я с н у к л е о ф и л ь н ы м и а н и о н а м и и а л к е н а м и. Соли арендиазония с иодидами образуют иодарены и выделяется азот. Предполагается,

что реакция идет по свободнорадикальному механизму:

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]X^- + M^+I^- \longrightarrow Ar-N=N\cdot + I\cdot + M^+X^-$$
$$\downarrow$$
$$Ar\cdot + N_2 + I\cdot \longrightarrow ArI + N_2$$

Хлориды и бромиды с солями диазония не реагируют, эти ионы являются более слабыми электронодонорами (труднее окисляются). Однако в присутствии солей меди (I) реакция проходит. Катализ солями меди впервые наблюдал Т. Зандмейер (1884):

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]Y^- + CuX + M^+X^- \longrightarrow Ar-X + M^+Y^- + CuX + N_2$$

($X = Cl$, Br, CN, NO_2 и др.).

Так могут быть получены хлорарены, бромарены, цианоарены, нитроарены и другие производные аренов.

Ионы Cu(I) здесь служат переносчиком электрона:

$$Ar-\overset{+}{N}\equiv N + CuX + :X^- \longrightarrow Ar-N=N\cdot + CuX_2 \longrightarrow Ar\cdot + N_2 + CuX_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Ar-X + N_2 + CuX$$

Предполагают, что свободные радикалы образуются и реагируют в реакционном комплексе соль диазония — соль меди и в растворе как кинетически независимые частицы не появляются.

Для катализа реакций солей диазония с нуклеофильными реагентами могут быть применены также соли других металлов с переменной валентностью.

Аналогично реакции Зандмейера идет разложение солей диазония в присутствии солей ртути, олова, сурьмы, висмута и металла с образованием металлорганических соединений (диазометод А. Н. Несмеянова, 1929). Примером может служить реакция получения ртутьорганических соединений:

$$ArN_2^+Cl^- + HgCl_2 \longrightarrow ArN_2^+HgCl_3^- \xrightarrow{Hg} ArHgCl + N_2 + HgCl_2$$

Арендиазониевые соли в присутствии солей меди арилируют соединения с активированной двойной связью (Х. Меервейн):

$$Ar-N_2^+X^- + RCH=CHR^1 \xrightarrow[-N_2]{Кат.} R-\underset{Ar}{CH}-\underset{X}{CH}-R^1 \xrightarrow{-HX} R-\underset{Ar}{C}=CHR^1$$

($R^1 = COR^2$, CN, C_6H_5)

б) Реакции термического разложения. При нагревании солей диазония обычно получаются смеси продуктов. При нагревании водных растворов солей диазония со слабонуклеофильными или комплексными анионами главным продуктом реакции разложения является аренол:

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]X^- + H_2O \xrightarrow{t^\circ} Ar^+ + :\ddot{O}\langle^H_H + N_2 + X^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Ar-OH + H^+X^- + N_2$$

(здесь $X = HSO_4$, BF_4)

Предполагают, что реакция расщепления осуществляется по ионному механизму. Но не исключен также свободнорадикальный механизм.

Разложение арендиазониевых солей в слабощелочной среде в присутствии аренов и их производных или гетероциклических соединений ведет к продуктам арилирования как воды (аренолы), так и аренов (биарилы):

$$ArN_2^+X^- + Ar'H \xrightarrow[CH_3COONa]{H_2O} Ar-Ar' + \text{другие продукты}$$

Нагревание солей диазония в присутствии алканолов или простых эфиров приводит к замещению диазониевой группы водородом. Образуются арены с примесью алкилариловых эфиров. Реакция является гомолитическим разложением солей диазония; алканолы и их производные служат источником атома водорода:

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]X^- + HOCH_2R \rightleftarrows Ar-N=N-OCH_2R + H^+X^-$$
$$Ar-N=N-OCH_2R \longrightarrow Ar\cdot + N_2 + \cdot OCH_2R$$
$$Ar\cdot + \cdot OCH_2R - \begin{cases} \longrightarrow Ar-H + \overset{O}{\underset{H}{>}}C-R \\ \longrightarrow Ar-OCH_2R \end{cases}$$

Реакция имеет препаративное значение для удаления аминогруппы от молекулы ариламинов.

Известен также другой метод замещения диазониевой группы на водород — восстановление гипофосфитами:

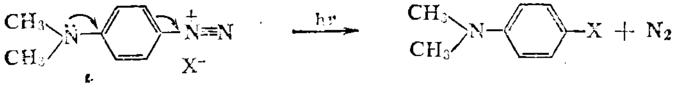
$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]X^- \xrightarrow{NaH_2PO_2} Ar-H + N_2$$

Своеобразно проходит термическое разложение борфторидов арендиазония. При нагревании выше 100 °С они разлагаются с образованием фтораренов (реакция Бальца — Шимана):

$$[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]BF_4^- \xrightarrow{t^\circ} Ar-F + N_2 + BF_3$$

Предполагают, что в ходе реакции образуется арилкатион.

в) Фотохимическое разложение характерно для арендиазониевых солей, имеющих в молекуле электронодонорные группы, например диалкиламиногруппы:



При освещении и поглощении молекулой определенной энергии происходит внутримолекулярный перенос заряда от донорной группы на акцепторную диазониевую группу, в результате чего разрывается связь С—N и выделяется азот.

Такие соли диазония используют практически для записи информации (метод бессеребряной фотографии, диазотипия).

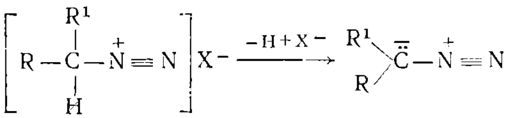
При получении записей на диазопленку проецируют изображение. В неосвещенных местах сохраняется соль диазония, которая при проявлении превращается в краситель и появляется изображение.

Б. ДИАЗОАЛКАНЫ

Соли алкандиазония очень нестабильны. При диазотировании первичных алкиламинов выделяется азот и в продуктах реакции обнаруживаются алканолы и алкены.

Малую стабильность солей алкандиазония по сравнению с солями арендиазония можно понять при рассмотрении природы связи C—N. Если для солей арендиазония связь C—N в результате сопряжения аренового цикла с диазониевой группой приобретает некоторую π-электронную плотность (C⩶N), то в случае солей алкандиазония такого стабилизирующего фактора нет, здесь имеется только очень полярная σ-связь C—N, которая способна к ионизации и легко подвергается атаке даже слабых нуклеофильных реагентов.

Более стабильны диазоалканы, которые формально можно рассматривать как внутренние соли алкандиазония:

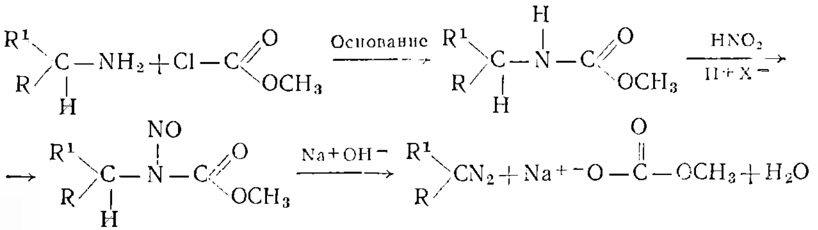


После отрыва протона углеродный атом приобретает отрицательный заряд и неподеленную электронную пару, которая вступает в сопряжение с диазониевой группой. Углеродный атом принимает sp^2-гибридизацию.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Диазоалканы не могут быть получены диазотированием первичных алкиламинов. Только в специальных случаях, если в молекуле имеются акцепторные группы, при диазотировании образуются замещенные диазоалканы (например, диазотирование α-аминокетонов или эфиров α-аминокарбоновых кислот дает диазокетоны и диазоэфиры).

Для превращения алкиламина в диазоалкан его ацилируют, например, метоксикарбонилхлоридом (гл. XXXV.А), после этого нитрозируют и отщепляют ацильную группу щелочью:



Для получения диазометана используют N-нитрозо-N-метилмочевину $CH_3N(NO)CONH_2$ и N-нитрозо-N-метил-*п*-толуолсульфонамид $CH_3N(NO)SO_2C_6H_4CH_3$.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Диазоалканы — газообразные или жидкие вещества, окрашенные в желтый цвет, они взрывчаты и ядовиты. Например, диазометан CH_2N_2 представляет собой газ с т. кип. —23 °С, в чистом виде легко взрывается. Поэтому используют растворы диазометана в эфире.

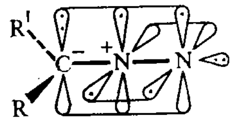
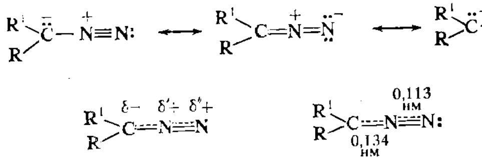


Рис. 95. Перекрывания π-орбиталей в диазоалканах

Основная группировка диазоалканов C——N—N имеет линейное строение. Получается своеобразная сопряженная система, которую можно изобразить несколькими мезомерными структурами или одной структурой с выравненными связями (рис. 95):

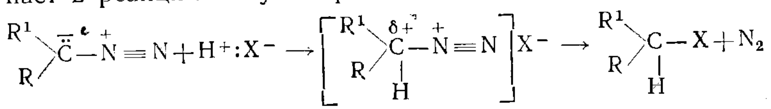


Электронографические исследования показали, что связь в диазометане родственна тройной связи, поэтому структура диазоалканов в большой степени приближается к структуре внутренней диазониевой соли.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

Диазоалканы по своей природе являются нуклеофильными реагентами (C-основаниями), что определяется структурой внутримолекулярно стабилизированного карбаниона. Электроноакцепторный характер диазониевой группы ослаблен влиянием карбанионной части молекулы. Известны также реакции биполярного циклоприсоединения к кратным связям. Диазоалканы легко расщепляются термически и фотохимически.

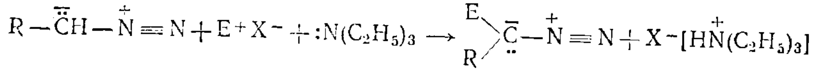
1. Реакции с кислотами и другими электрофильными реагентами. Диазоалканы как C-основания легко протонируются, в результате чего получается соль алкандиазония, которая немедленно вступает в реакцию с нуклеофилами с выделением азота:



Например, диазометан часто используется для получения метиловых эфиров карбоновых кислот.

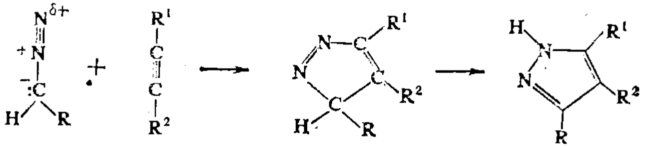
В принципе можно осуществить реакции диазоалканов со многими электрофилами. В присутствии оснований удается получить

повые диазосоединения:

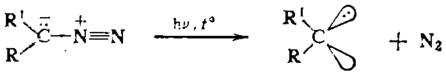


Так можно осуществить ацилирование ацилхлоридами RCOCl и получить диазокетоны (гл. XXIX.Д). Реакции с альдегидами и кетонами см. гл. XXVII.А.3.

2. Реакции биполярного циклоприсоединения. Диазоалканы способны присоединяться к двойным или тройным связям с образованием гетероциклических соединений — производных пиразола:



3. Фотохимические и термические реакции. Диазоалканы при освещении или нагревании разлагаются, при этом выделяется азот и получаются реакционноспособные частицы — *карбены*:



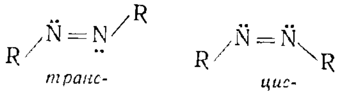
Карбены являются очень активными частицами, их нельзя выделить из реакционной смеси. Непосредственно в растворе после генерации из диазоалканов карбены вступают в дальнейшие реакции: взаимодействие с другими компонентами, диспропорционирование, олигомеризацию. Например, известны реакции присоединения к алкенам и алкинам с образованием производных циклопропана (гл. V.А.1).

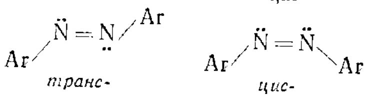
Глава XXVI

АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Азосоединения содержат группировку N=N (азогруппу), которая соединена с двумя углеводородными остатками.

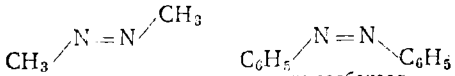
Азосоединения подразделяются в зависимости от природы углеводородного остатка, который соединен с атомом азота, на

а) азоалканы 

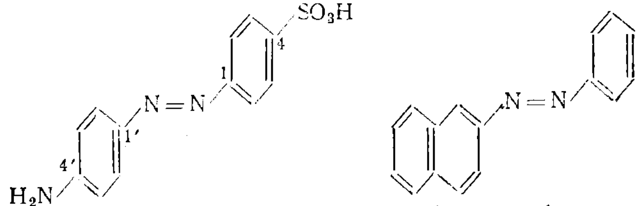
б) азоарены 

Пространственное расположение заместителей по отношению к двойной связи N=N может быть двояким: *транс-* (или *анти-*) и *цис-* (или *син-*).

Названия азосоединений с одинаковыми заместителями образуют названия углеводорода и префикса *азо-*. Производные этих соединений называют как замещенные основные соединения; если у азогруппы различные заместители, их называют раздельно:



транс-азометан *цис*-азобензол

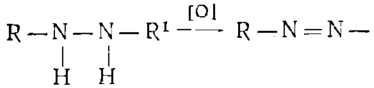


4′-аминоазобензол-4-сульфоновая кислота

2-бензолазонафталин (2-фенилазонафталин)

А. АЗОАЛКАНЫ

Азоалканы обычно получают мягким окислением N,N′-диалкилгидразинов, используя в качестве окислителей HgO, I_2, Br_2:



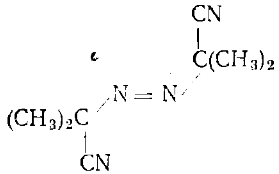
Азоалканы представляют собой желто-оранжевые жидкие или кристаллические вещества, весьма нестабильные. При хранении они постепенно разлагаются, при нагревании разлагаются со взрывом.

Разложение связано с гомолитическим расщеплением связи C—N:

$$R-N=N-R \xrightarrow{t^\circ} R\cdot + N_2 + \cdot R$$

Цветность азоалканов обусловлена особенностями строения азогруппы. Это поглощение в видимой области спектра связано с электронным переходом $n \to \pi^*$ от неподеленной электронной пары атома азота на незаполненную орбиталь азогруппы. Максимум поглощения находится в области 350—450 нм с малой интенсивностью ($\varepsilon \approx 10...100$), как это характерно для всех $n \to \pi^*$-переходов.

Некоторые производные азоалканов, например 1,1-дициано-1,1′-диметилазоэтан (азоизобутиронитрил)



используют в качестве инициаторов полимеризации (источников свободных радикалов).

Б. АЗОАРЕНЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Главными методами получения азоаренов являются азосочетание и восстановление. Известна реакция конденсации ариламинов с нитрозоаренами.

1. Реакции азосочетания солей арендиазония рассмотрены. Азосочетание очень легко проходит с фенолами, нафтолами, ариламинами и их производными (азокомпонентами). В случае аренолов и их производных необходимо присутствие основания, которое генерирует аренолят-ион.

2. Восстановление нитроаренов в щелочной среде с цинковой пылью или амальгамами металлов дает симметрические азоарены:

$$Ar-NO_2 \xrightarrow[NaOH]{[H]} Ar-N=N-Ar$$

3. Реакции конденсации ариламинов с нитрозоаренами в присутствии оснований приводит к азоаренам, в том числе несимметрическим:

$$Ar-NH_2+O=N-Ar' \xrightarrow{:B} Ar-N=N-Ar'+H_2O$$

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Азоарены и их производные являются окрашенными соединениями: желтыми, красными, синими и др.

1. Характеристика сопряженной системы. Молекулы азоаренов содержат большую сопряженную систему и, кроме того, неподеленные электронные пары на атомах азота. Возможно существование двух пространственных изомеров.

цис-Азоарены не могут быть планарными ввиду пространственных затруднений (рис. 96). *цис*-Форма является нестабильным

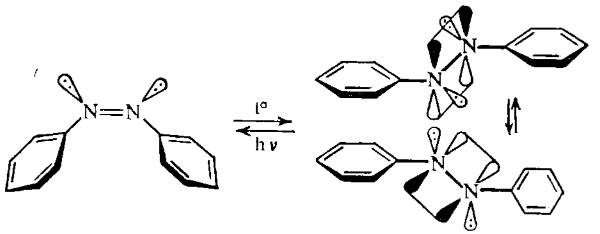


Рис. 96. Пространственная изомерия азоаренов

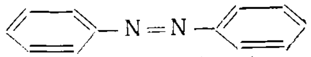
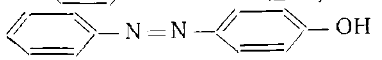
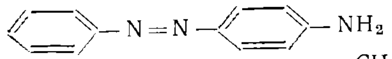
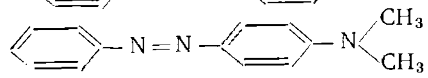
изомером, который быстро превращается в *транс*-форму — стабильный изомер с максимальным сопряжением.

транс-Азоарены имеют несколько поворотных изомеров (рис. 96). В изомере *а* неподеленные электронные пары атомов азота в сопряжении не участвуют. Напротив, в изомере *б* одна электронная пара находится в сопряжении с бензольным циклом, а двойная связь N=N — в сопряжении с другим бензольным циклом.

При освещении ультрафиолетовым светом *транс*-изомеры частично превращаются в *цис*-изомеры.

2. Спектры поглощения. Азоарены поглощают в ультрафиолетовой и видимой части спектра. Азоарены, не содержащие электронодонорных групп, имеют в видимой области малоинтенсивное поглощение, которое связано с $n \rightarrow \pi^*$-переходом. Интенсивные $\pi \rightarrow \pi^*$-переходы находятся в ультрафиолетовой области (табл. 39).

Таблица 39. **Спектры поглощения некоторых азоаренов**

Соединение	Переход $\pi \rightarrow \pi^*$		Переход $n \rightarrow \pi^*$	
	λ, нм	ε	λ, нм	ε
	318	21 600	440	300
	350	20 000	450 (перегиб)	1000
	400	22 000	Не наблюдается	
	410	26 000	То же	

При введении электронодонорных групп полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода сдвигается в длинноволновую область и маскирует малоинтенсивное поглощение, связанное с $n \rightarrow \pi^*$-переходом.

Азосоединения, содержащие остатки нафталина и бифенила, поглощают при более длинных волнах (красные, фиолетовые и синие вещества).

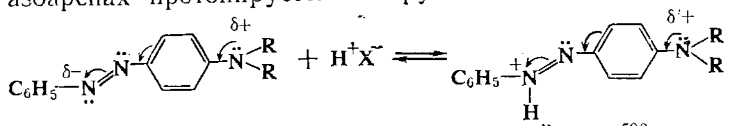
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химическое поведение азоаренов определяется присутствием азогруппы — двойной связи N=N и неподеленных электронных пар.

1. Основность. Азоарены являются очень слабыми N-основаниями. Здесь выявляется взаимодействие двух тригональных атомов азота:

$$Ar-N=N-Ar+H^+X^- \rightleftarrows Ar-\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{N}}=N-Ar+X^- \quad (pK_{BH^+}=-2{,}5\ldots-3{,}0)$$

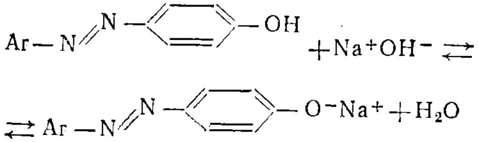
Но введение электронодонорных аминогрупп резко увеличивает основность атома азота азогруппы. Оказывается, что в *п*-аминоазоаренах протонируется азогруппа. Таков эффект сопряжения:



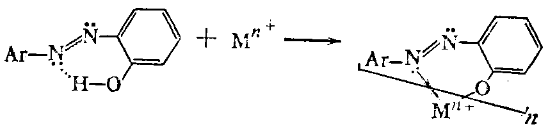
$\lambda_{макс}=410$ нм $\qquad \lambda_{макс}=500$ нм

Протонированные аминоазоарены интенсивно поглощают в видимой части спектра, при этом по сравнению с поглощением непротонированного соединения происходит сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область на 100. . .150 нм — *батохромный сдвиг*. Поэтому при подкислении растворов аминоазоаренов наблюдается углубление цвета: желтый переходит в красный, красный — в синий. Некоторые аминоазоарены применяют в аналитической химии в качестве кислотно-основных индикаторов (метиловый оранжевый, конго красный).

2. Особенности гидроксиазоаренов. Гидроксиазоарены являются OH-кислотами. При ионизации их углубляется окраска, особенно в случаях *о-* и *п*-изомеров, где имеется прямое сопряжение с азогруппой. Углубление окраски объясняется увеличением электронодонорных свойств заместителя при переходе от —OH к —O⁻:



о-Гидроксиазоарены образуют устойчивые и окрашенные внутренние комплексы (хелаты) с ионами тяжелых металлов, которые нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях:



В молекулах *о*-гидроксиазоаренов образуется прочная внутримолекулярная водородная связь.

4. Восстановление и окисление. При восстановлении азоаренов получают гидразоарены или ариламины:

$$Ar-N=N-Ar^1 \xrightarrow{[H]} ArNH_2 + Ar^1NH_2$$

$$Ar-N=N-Ar^1 \xrightarrow{[H]} Ar-NH-NH-Ar^1 \xrightarrow{[H]} ArNH_2 + Ar^1NH_2$$

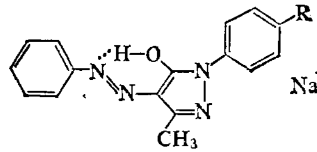
Окисление приводит к азоксиаренам:

$$Ar-N=N-Ar \xrightarrow{[O]} Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar$$

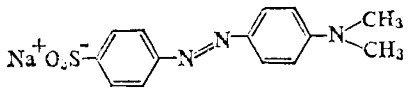
4. АЗОКРАСИТЕЛИ

Многие азоарены интенсивно поглощают в видимой области спектра и могут быть использованы для крашения тканей, бумаги, полимерных материалов и других веществ. Азокрасители содержат в молекуле одну или несколько азогрупп и электронодонорные группы OH, NH_2, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$ и др. Кроме того, могут присутствовать нитрогруппы, сульфогруппы и др.

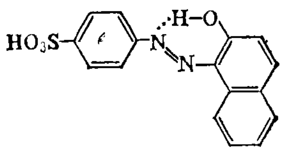
Азокрасителей известно огромное количество, начиная с желтых и кончая синими, зелеными или почти черными. Азокрасители могут быть водорастворимыми (сульфокислоты и их соли, соли аминов), нерастворимыми в воде, но растворимыми в жирах, малорастворимыми (пигменты) и др.:



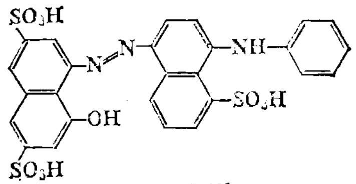
пиразолоновые красители



метиловый оранжевый



кислый оранжевый



кислый синий 2К

Карбонильные соединения и их производные

Карбонильные соединения являются производными углеводородов, в молекулах которых два водородных атома, находящихся у одного углеродного атома (геминальные атомы), замещены атомом кислорода. Таким путем получается группа $>C=O$, которую называют *карбонильной группой* или *оксогруппой*.

Если карбонильная группа связана с одним водородным атомом и одним углеродным атомом (в простейшем случае с двумя водородными атомами), то соединения называются *альдегидами*, а группа $-C(=O)H$ — *альдегидной группой*.

Если карбонильная группа связана с двумя углеродными атомами, то соединения называются *кетонами*, а группа $-C(=O)-$ — *кетогруппой*:

$R-C(=O)H$ — альдегиды; $R-C(=O)R^1$ — кетоны

Карбонильные соединения подразделяют в зависимости от числа карбонильных групп в молекуле и присутствия других функциональных групп. Так образуются три подгруппы:

1) монокарбонильные соединения;
2) дикарбонильные соединения;
3) карбонильные соединения с другими функциональными группами.

Каждую подгруппу подразделяют в зависимости от типа углеродного атома, соединенного с карбонильной группой, и от природы других функциональных групп (галогенкарбонильные соединения, гидроксикарбонильные соединения, аминокарбонильные соединения и др.).

К карбонильным соединениям относят также *хиноны* — шестичленные циклические соединения с двумя карбонильными группами и двумя двойными связями в цикле.

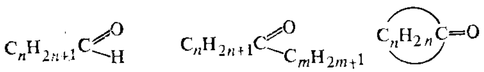
Глава XXVII

МОНОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

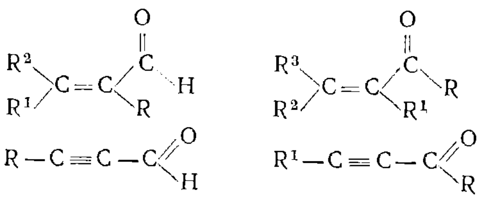
КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Монокарбонильные соединения подразделяют в зависимости от типа гибридизации углеродного атома, с которым соединена карбонильная группа.

1. Насыщенные карбонильные соединения



2. Ненасыщенные сопряженные (α,β-непредельные) карбонильные соединения



К ненасыщенным карбонильным соединениям формально причисляют *кетены*, хотя здесь совершенно другой тип химической связи:

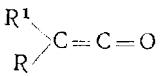
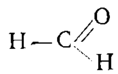
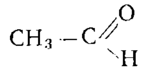
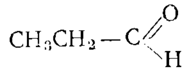
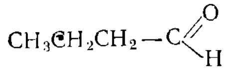
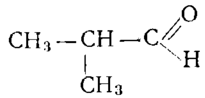
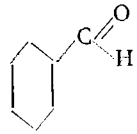
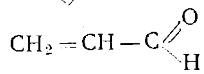
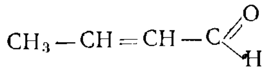
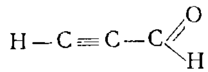
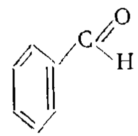
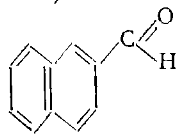
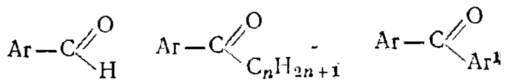


Таблица 40. **Примеры номенклатуры альдегидов**

Структурная формула	Название: по номенклатуре ИЮПАК	Название: тривиальное
	Метаналь	Формальдегид, альдегид муравьиной кислоты
	Этаналь	Ацетальдегид, альдегид уксусной кислоты
	Пропаналь	Пропионовый альдегид
	Бутаналь	Бутиральдегид, масляный альдегид
	2-Метилпропаналь	Изомасляный альдегид
	Циклогексанкарбальдегид	
	Пропеналь	Акролеин
	Бутен-2-аль	Кротоновый альдегид
	Пропиналь	Пропаргиловый альдегид
	Бензальдегид	Бензойный альдегид
	2-Нафталинкарбальдегид	β-Нафтальдегид

3. Карбонильные соединения аренов (ароматические альдегиды и кетоны)



Номенклатура карбонильных соединений весьма многообразна. Используют как исторические названия, так и систематическую номенклатуру. Поэтому многие карбонильные соединения имеют несколько названий.

А л ь д е г и д н у ю г р у п п у по систематической номенклатуре обозначают суффиксами *-аль*, *-карбальдегид* или префиксами *оксо-*, *формил-*. Если альдегидная группа является старшей характеристической группой (см. Введ. 8.2), ее обозначают суффиксом. Если углеродный атом альдегидной группы входит в родоначальную структуру, применяется суффикс *-аль*, в других случаях *-карбальдегид*. Префиксы *оксо-* или *формил-* применяются, если в молекуле имеются более старшие группы, например $—SO_3H$, $—COOH$.

Многие альдегиды имеют тривиальные названия, которые произведены из названий карбоновых кислот, получаемых при окислении альдегидов и содержат слово *альдегид* (табл. 40).

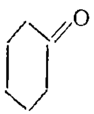
К е т о н н у ю г р у п п у по заместительной номенклатуре обозначают суффиксом *-он* или префиксом *оксо-* (*кето-*). Префикс применяется, если в молекуле имеются более старшие характеристические группы $\left(-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix},\ -SO_3H,\ -COOH\right)$. По радикально-функциональной номенклатуре названия кетонов состоят из названий углеводородных остатков в порядке алфавита и суффикса *-кетон*. Некоторые кетоны сохраняют тривиальные названия (феноны, халконы, ацетон):

$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ — ацетон, пропанон, диметилкетон

$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$ — бутанон, метилэтилкетон

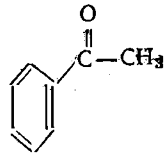
$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH_3$ — гексанон-2, бутилметилкетон

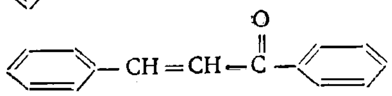
$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}CH_2CH_3$ — 4-метилгексанон-2


циклогексанон

$CH_3CH{=}CH\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ — пентен-3-он-2

$CH_3CH_2C{\equiv}C\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ — гексин-3-он-2


метилфенилкетон, ацетофенон


1,3-дифенилпропенон, халкон

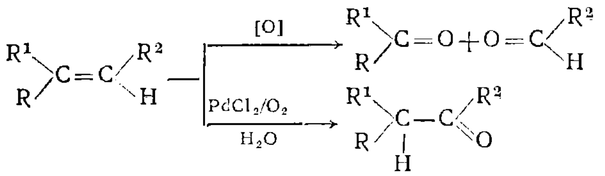
А. НАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Альдегиды и кетоны получают реакциями окисления различных органических соединений, гидролиза дигалогеналканов (RR^1CX_2), гидратации алкинов, прямого карбонилирования алкенов и др. Большинство реакций получения уже рассмотрены при разборе химических свойств алкенов, алкинов, галогенуглеводородов, спиртов, гидропероксидов. Здесь эти реакции только упоминаются. Важнейшие промышленные методы рассмотрены ниже.

1. Реакции окисления. Альдегиды и кетоны образуются:

а) в реакциях окисления алкенов (гл. II.4.4):

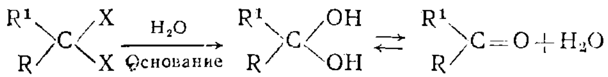


б) в реакциях окисления и дегидрирования алканолов (гл. XIV.A.4):

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

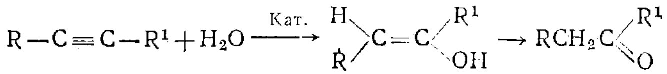
$$R-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-R^1 \xrightarrow{[O]} R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow R^1\end{smallmatrix}$$

2. Гидролиз дигалогеналканов. При гидролизе геминальных дигалогеналканов получают альдегиды и кетоны:



(X=F, Cl, Br, I).

3. Гидратация алкинов (гл. IV. 4.1):

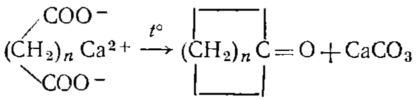


4. Прямое карбонилирование. Реакция алкенов с CO и H_2 в присутствии тетракарбонилгидрида кобальта при повышенной температуре и под давлением дает альдегиды и кетоны (оксосинтез) (гл. II.4.3).

5. Термическое разложение солей карбоновых кислот. Кетоны получают нагреванием кальциевых солей карбоновых кислот при 200 °С и выше (см. гл. XXXI.А.3):

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{t^\circ} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R + CaCO_3$$

Метод используется также для получения циклоалканонов:



При использовании солей тория удается с удовлетворительным выходом получить макроциклические кетоны (реакция Ружички, 1926), где n=7, 8, 9 и т. д.

6. Реакция Удриса — Сергеева. Кетоны получают реакцией Удриса — Сергеева (гл. XVII.Г) при расщеплении гидропероксидов кислотой:

$$Ar-\overset{R^1}{\underset{R}{C}}-OOH \xrightarrow{H^+X^-} Ar-OH + \begin{matrix}R^1\\R\end{matrix}\!\!>C=O$$

7. Пинаколиновая перегруппировка тоже дает карбонильные соединения (гл. XIV.Д.2):

$$R-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-\underset{OH}{\overset{R}{C}}-R \xrightarrow{H^+X^-} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{R}{\overset{R}{C}}-R + H_2O$$

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Насыщенные альдегиды и кетоны являются бесцветными жидкостями со своеобразным запахом (формальдегид — газ с острым запахом). Карбонильные соединения имеют более низкие температуры кипения, чем соответствующие алканолы (табл. 41). Это еще раз подтверждает сильное межмолекулярное взаимодействие молекул гидроксилпроизводных через водородные связи, что не может иметь места в случае карбонильных соединений.

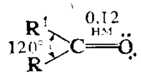
1. Полярность и поляризуемость карбонильной группы, геометрия и электроноакцепторные свойства. Карбонильная группа является сильно полярной группой. Дипольные моменты альдегидов равны $8{,}3\cdot10^{-30}$. . $.8{,}7\cdot10^{-30}$ Кл·м (2,5. . .2,6D), а кетонов — $9{,}0\times\times10^{-30}$. . $.9{,}4\cdot10^{-30}$ Кл·м (2,7. . .2,8D). В то же время карбонильная группа имеет значительную поляризуемость. Это можно иллюстрировать данными молекулярной рефракции связей. Если

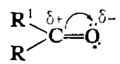
Таблица 41. **Физические константы некоторых альдегидов и кетонов**

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}
$H-C(=O)H$	—92	—21	0,815 (—20 °С)
$CH_3-C(=O)H$	—123,5	21	0,780
$CH_3CH_2-C(=O)H$	—81	48,8	0,807
$CH_3CH_2CH_2-C(=O)H$	—99	75,7	0,817
$CH_3CH(CH_3)-C(=O)H$		62	0,794
$CH_3-C(=O)CH_3$	—95	56,5	0,792
$CH_3CH_2-C(=O)CH_3$	—86,4	79,6	0,805

для связей С—О R=1,5, то для связи С=О R=3,3. . .3,5. Это означает, что на атомах карбонильной группы не только имеются значительные эффективные заряды, но они еще увеличиваются под действием внешних факторов (атакующих реагентов).

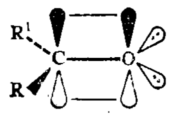
Причины полярности и поляризуемости кроются в особенностях строения карбонильной группы. Карбонильная группа образована из двух атомов с сильно различающимися электроотрицательностями. В образовании связи участвуют две орбитали каждого атома и можно говорить о σ- и π-связи (углеродный атом в sp^2-гибридизации). Электронные смещения в карбонильной группе больше, чем в связи С—О. Связь С=О короче по сравнению со связью С—О:

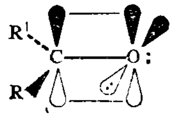




Нет полной ясности о состоянии гибридизации кислородного атома (см. гл. XIV.А.3), т. е. о природе неподеленных электронных пар. Возможны два варианта:

а) sp^2-гибридизация и равноценность обеих электронных пар (I):

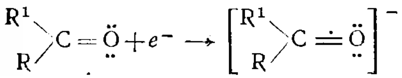

I


II

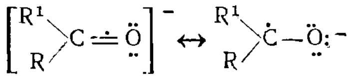
б) кислородный атом негибридизован, одна электронная пара находится в p-орбитали, а другая — в s-орбитали (II).

В последнее время предпочтение отдается второму варианту.

Карбонильные соединения являются слабыми электронодонорами (сравнимы с алканолами и простыми эфирами). В то же время они обладают электроноакцепторными свойствами. Это можно продемонстрировать присоединением электрона:



В результате присоединения электрона образуется анион-радикал, неспаренный электрон локализуется на низшей свободной молекулярной орбитали, которая является разрыхляющей. Поэтому уменьшается порядок π-связи в анион-радикале, и часто такой анион-радикал изображается как частица с сильно локализованным неспаренным электроном:



Анион-радикал карбонильных соединений образуется в реакциях с сильными восcстановителями (Na, Zn) (см. с. 453 и 469).

2. Результаты расчетов методом МО и спектры поглощения. Распределение электронной плотности и другие особенности кар-

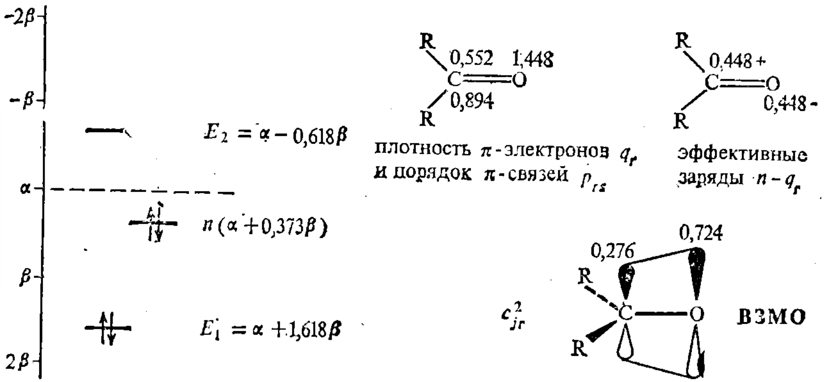


Рис. 97. Значения энергии МО, одноэлектронные плотности ВЗМО, плотность π-электронов, порядок π-связи и эффективные заряды карбонильной группы

бонильной группы можно приближенно охарактеризовать расчетами по методу МО Хюккеля (рис. 97).

В отличие от МО этилена в карбонильной группе изменилась энергия ВЗМО вследствие электроноакцепторного действия атома кислорода. Неподеленная электронная пара занимает свою собственную орбиталь (n). Эффективные заряды показывают, что на углеродном атоме большой дефицит электронов, здесь находится электрофильный центр карбонильной группы.

Возможны два электронных перехода: $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, что и наблюдается в эксперименте. В ультрафиолетовых спектрах карбонильных соединений два максимума поглощения: интенсивный в районе 150—200 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$) и малоинтенсивный (ε=10. . .30) в районе 270—300 нм ($n \rightarrow \pi^*$).

Очень характерны инфракрасные спектры карбонильных соединений в области 5,7—5,9 нм (1755—1695 см$^{-1}$). Наблюдаются четкие максимумы поглощения с интенсивностью ε=200. . .400, которые связаны с валентными колебаниями группы C=O. Как правило, альдегиды поглощают при более коротких волнах, чем кетоны.

Например, в зависимости от применяемого растворителя поглощение карбонильных соединений наблюдается в следующих интервалах:

Соединение	Формальдегид	Другие альдегиды	Кетоны
ν, см$^{-1}$	1740—1750	1720—1740	1705—1725

Инфракрасные спектры, а также спектры комбинационного рассеяния являются надежными методами для обнаружения карбонильной группы.

В ПМР спектрах альдегидный протон имеет очень характерный сигнал δ=8. . .10,5 м. д., который обычно не перекрывается с сигналами других протонов.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства карбонильных соединений определяются присутствием полярной электроноакцепторной карбонильной группы, которая способна присоединять различные нуклеофилы. Кроме того, много реакций определяется подвижным α-водородным атомом и енолизацией (гл. XV.А.4). Значение имеет возможность взаимодействия сильных кислот с неподеленной электронной парой кислородного атома.

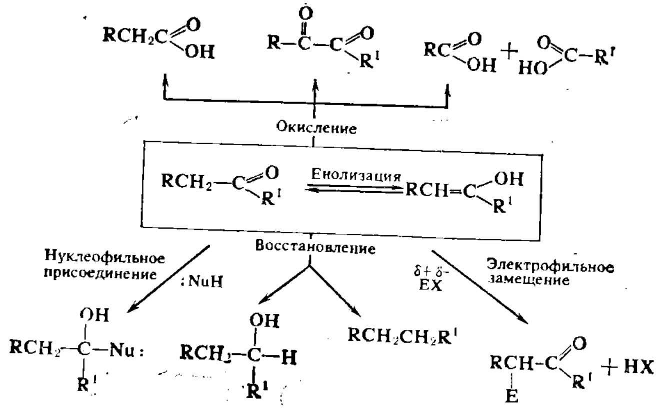
В схеме 2 отражены основные направления превращений карбонильных соединений.

При рассмотрении реакций карбонильных соединений необходимо обращать внимание на некоторые отличия в реакционной способности альдегидов и кетонов. Как правило, альдегиды являются более активными и, кроме того, они легче кетонов окисляются до карбоновых кислот.

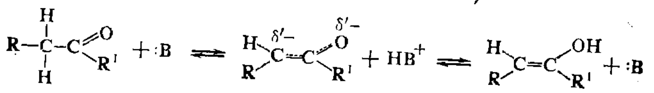
Надо заметить, что имеются также неенолизирующиеся карбонильные соединения, не содержащие подвижного α-водородного атома. Неенолизирующимися являются формальдегид $HC(=O)H$ и соединения типа $R_3C{-}C(=O)R^1$ (R^1=H или *трет*-алкил).

1. Кислотность и енолизация. Альдегиды и кетоны с водородным атомом в α-положении к карбонильной группе являются слабыми

Схема 2. Химические свойства карбонильных соединений



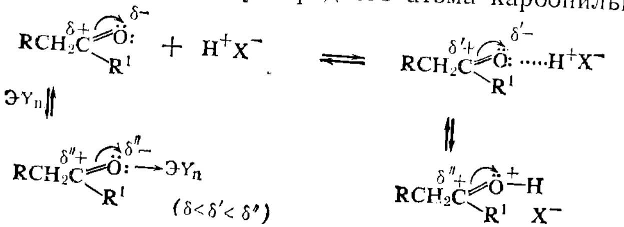
СН-кислотами, они способны образовывать сопряженный амбидентный анион и енол (гл. XV.A.4):



Енолизирующиеся альдегиды и кетоны являются таутомерными системами, в которых одна таутомерная форма, енол, находится в малом количестве, 10^{-2}—10^{-6}%. Но этого достаточно, чтобы некоторые реакции прошли с участием енольной формы (галогенирование, нитрозирование и др.).

Альдегиды и кетоны являются очень слабыми СН-кислотами ($pK_a \approx 16...20$), слабее алканолов. В водных растворах в присутствии основных катализаторов (pH 12—13) концентрация аниона может достигать 10^{-1}—10^{-5}% от неионизованного основного вещества. В растворах алканолов в присутствии алканолятов концентрация аниона достигает 1—10%.

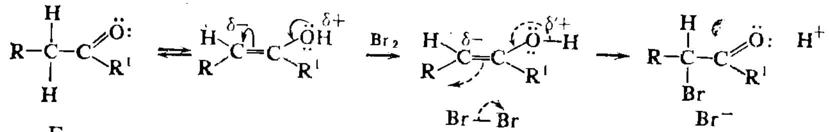
2. Основность. Благодаря неподеленной электронной паре на атоме кислорода карбонильные соединения обладают слабыми основными свойствами и реагируют с кислотами. При взаимодействии с протонными кислотами (в зависимости от константы кислотности и концентрации кислоты) карбонильное соединение присоединяет протон либо посредством водородной связи, либо вследствие образования σ-связи O—H. В результате возрастает электрофильность углеродного атома карбонильной группы:



С кислотами Льюиса образуется продукт присоединения посредством донорно-акцепторной связи.

Альдегиды и кетоны являются очень слабыми основаниями, $pK_{BH^+} = -6...-8$ (для алканолов и простых эфиров $pK_{BH^+} = -2...-4$). Концентрация протонированных карбонильных соединений 0,1—1% достигается только в 60—80%-ной серной кислоте. Целесообразно помнить, что даже образование водородной связи значительно увеличивает реакционную способность карбонильной группы со слабыми нуклеофилами.

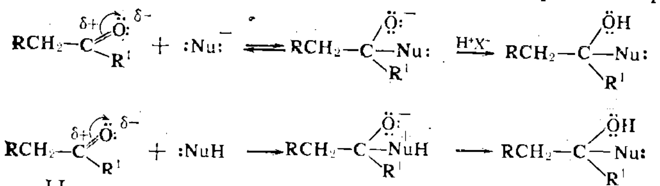
3. Реакции у α-углеродного атома обычно протекают с участием енола или аниона. Примером такой реакции может служить бромирование:



Бромирование является медленным процессом, скорость которого лимитируется скоростью енолизации карбонильного соединения.

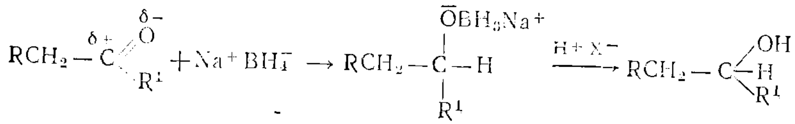
Карбонильные соединения с подвижным α-водородным атомом вступают и в другие реакции, которые в принципе можно рассматривать как реакции *электрофильного замещения*, проходящие через енольную форму или анион карбонильного соединения. К таким относятся, например, реакции нитрозирования HNO_2 или нитритами, нитрования нитратами, альдольная конденсация.

4. Реакции карбонильной группы с нуклеофильными реагентами. Легко протекают реакции присоединения нуклеофильных реагентов к карбонильной группе. Присоединяются как ионы, так и нейтральные частицы с электронодонорным характером:

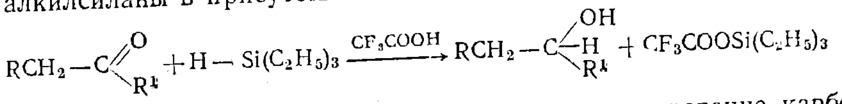


Ниже рассмотрены конкретные примеры этих реакций, систематизированные по типу нуклеофильного атома, присоединяющегося к карбонильной группе, т. е. Н-нуклеофилы, С-нуклеофилы, N-, O-, S-нуклеофилы, галогенид-ионы.

а) Присоединение Н-нуклеофилов представляет собой гидрирование донорами гидрид-ионов. Например, гидрирование комплексными гидридами металлов — боргидридами, $M^+BH_4^-$, алюмогидридами $M^+AlH_4^-$:

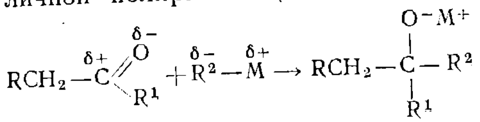


В качестве донора гидрид-иона могут быть использованы триалкилсиланы в присутствии сильной кислоты (CF_3COOH):



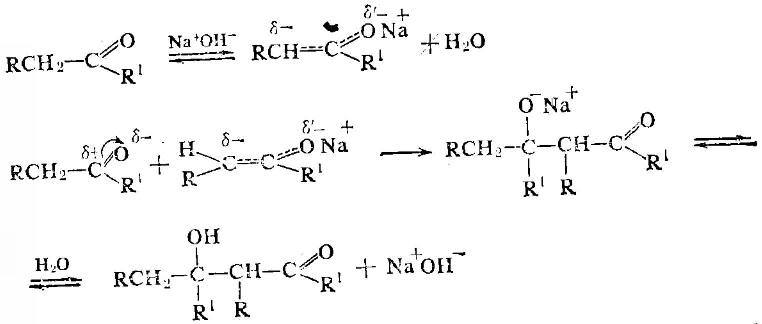
В этой реакции прежде всего происходит протонирование карбонильного соединения и затем перенос гидрид-иона на положительно заряженный углеродный атом (метод ионного гидрирования). В отдельных случаях ионного гидрирования карбонильные соединения превращаются в углеводороды (превращение $RR^1C{=}O \rightarrow RR^1CH_2$). Другие методы восстановления рассмотрены ниже.

б) П р и с о е д и н е н и е С-н у к л е о ф и л о в к двойной связи углерод—кислород включает целую группу весьма различных реакций, так как различна природа С-нуклеофилов. Известен ряд С-нуклеофилов карбанионной природы. В основном здесь идет речь о металлорганических соединениях со связью С—М различной полярности ($\overset{\delta-}{R^2}{-}\overset{\delta+}{M} \rightleftarrows {}^-R^2{:} + M^+$):

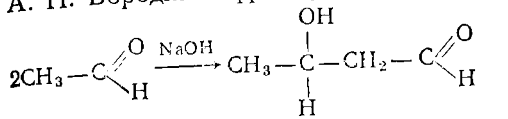


Углеводородные остатки R^2 могут быть различного типа (алкильные, алкенильные, арильные, алкинильные).

В результате реакции присоединения образуются производные гидроксилсоединений — алканоляты (алкоксиды), это важный метод получения алканолов (спиртов). На присоединении сопряженного карбаниона, генерированного из альдегида или кетона, к карбонильной группе основывается важная реакция — *альдольная конденсация* (правильнее было бы называть эту реакцию альдольным присоединением):



В реакции альдольного присоединения образуются β-гидроксикарбонильные соединения. Образование простейшего соединения этого типа — альдоля из ацетальдегида впервые наблюдали в 1872 г. независимо друг от друга русский химик и композитор А. П. Бородин и французский химик Ш. А. Вюрц:



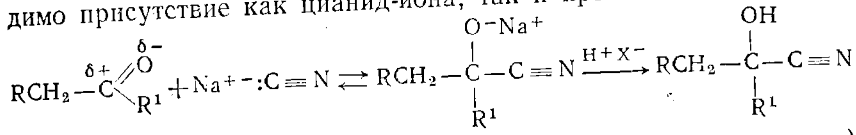
альдоль
β-гидроксимасляный альдегид

В некоторых случаях альдольное присоединение происходит в присутствии кислого катализатора. При этом нейтральный и слабый С-нуклеофил — енол — присоединяется к активированной карбонильной группе (см. ниже).

Продукты альдольного присоединения легко отщепляют молекулу воды и образуют ненасыщенные соединения (кротоновая конденсация, см. ниже).

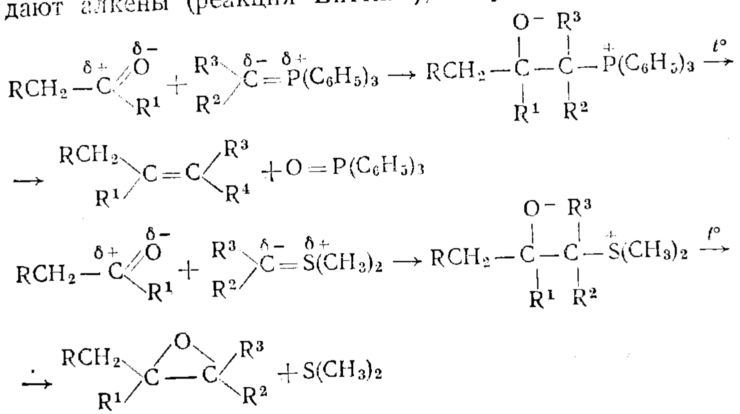
Подобно альдольной конденсации протекает реакция присоединения нитроалканов к карбонильным соединениям (гл. XXI.A.3).

Известно присоединение цианид-иона, генерируемого из цианистого водорода: $H{-}C{\equiv}N \rightleftarrows H^+ + {}^-{:}CN$. В этой реакции необходимо присутствие как цианид-иона, так и протона:



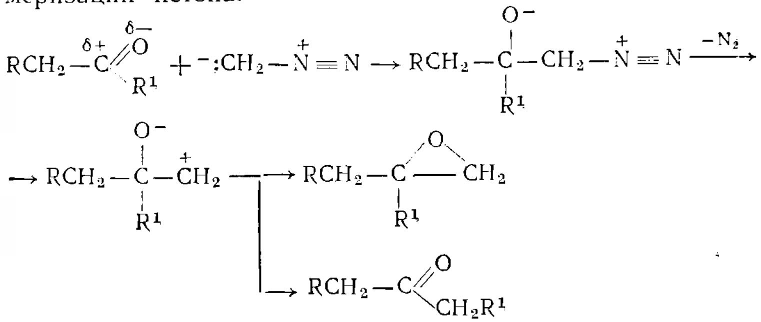
В этой реакции образуются α-гидроксинитрилы (циангидрины). Реакция обратима, в щелочной среде циангидрины расщепляются на цианид и карбонильное соединение.

К нейтральным С-нуклеофилам принадлежат некоторые фосфониевые и сульфониевые внутренние соли (илиды) и диазоалканы. Фосфонийилиды при реакции с карбонильными соединениями дают алкены (реакция Виттига), а сульфонийилиды — эпоксиды:



Диазометан и другие диазоалканы присоединяются к карбонильным соединениям. Продукт присоединения распадается с выделением азота и образованием либо эпоксида, либо за счет изо-

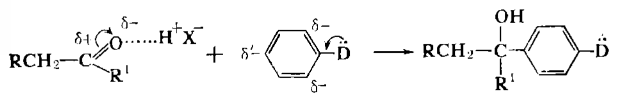
меризации кетона:



Реакция катализируется кислотами Льюиса.

Нейтральными С-нуклеофилами являются алкены и арены с электронодонорными группами (енолы, енамины, фенолы, ариламины, в отдельных случаях замещенные алкильными группами алкены, например 2-метилпропен). Енолы и енамины являются нуклеофилами с двумя реакционными центрами С и О, С и N. Фенолы и ариламины имеют реакционные центры на *о*- и *п*-углеродных атомах и О- или N-атомах.

Для осуществления реакций карбонильных соединений с нейтральными С-нуклеофилами необходима активация карбонильного соединения протонированием. В условиях кислотного катализа карбонильные соединения реагируют с фенолами и ариламинами:

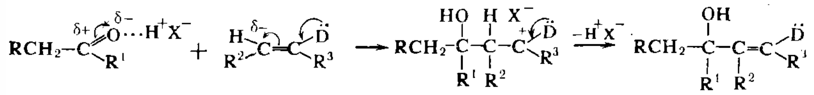


(D = OH, NR^2_2).

Если D является первичной или вторичной аминогруппой, параллельно протекает реакция у атома азота.

Реакции с фенолами и ариламинами обычно не останавливаются на первой ступени, и происходит реакция со второй молекулой нуклеофила. Примеры таких реакций приведены в гл. XV.Б.4.

Реакции с нуклеофильными алкенами можно изобразить схемой:



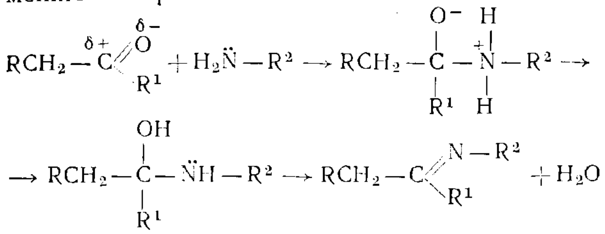
(D=OH, NR^4_2).

В случае D=Alk или C_6H_5 реакция протекает более сложно, и продуктами реакции являются циклические эфиры — 1,3-диоксаны. Это особенно характерно для реакций с формальдегидом (реакция Принса, гл. III.Б.1). Но первая ступень реакции соответствует вышеприведенной схеме (до образования карбокатиона).

в) Присоединение N-нуклеофилов к карбонильной группе представляет собой различные реакции аммиака, первичных и вторичных аминов, гидразина и его производных,

гидроксиламина и других соединений с первичной или вторичной аминогруппой.

Реакции аммиака и соединений с первичной аминогруппой можно изобразить схемой:



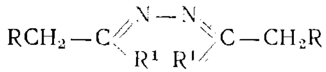
Реакция почти всегда заканчивается отщеплением молекулы воды от продукта присоединения и образованием соединений с двойной связью C=N. В ряде случаев происходят дальнейшие превращения — олигомеризация, образование гетероциклических соединений. Подробнее это будет рассмотрено в гл. XXVII.Д.

Азотсодержащие производные карбонильной группы имеют свои названия:

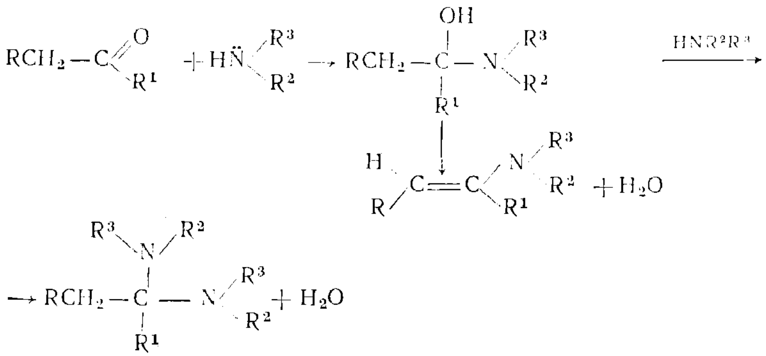
R^2	Производное
H, Alk, Ar	Азометин (Имин)
OH	Оксим
NH_2	Гидразон
NHC_6H_5	Фенилгидразон
$NHCONH_2$	Семикарбазон

Многие из них используются для идентификации карбонильных соединений по температурам плавления.

При взаимодействии гидразина с двумя молекулами карбонильного соединения образуются азины:



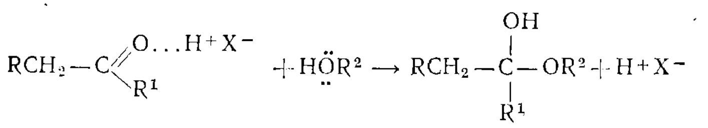
Реакции со вторичными аминами заканчиваются иначе. Здесь связь C=N образоваться не может. Происходит, особенно в присутствии кислых катализаторов, отщепление молекулы воды и образование енаминов (гл. XXIII.Б). В избытке амина может замещаться OH-группа, получаются диамины (аминали):



Образование аминалей особенно характерно, если двойная связь C=C образоваться не может (формальдегид и другие неенолизирующиеся карбонильные соединения, в том числе аренкарбальдегиды).

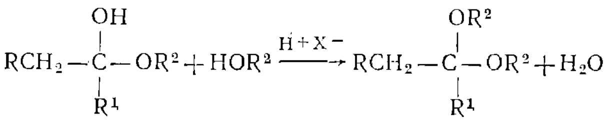
г) Присоединение О-нуклеофилов к карбонильной группе представляет собой реакции карбонильных соединений с водой, алканолами, пероксикислотами, реакции олигомеризации и полимеризации. Реакции с анионными О-нуклеофилами (гидроксиды, алканоляты) обычно вызывают другие превращения (альдольное присоединение, реакции диспропорционирования).

Вода и алканолы являются слабыми нуклеофилами, поэтому реакция идет только с очень активными карбонильными соединениями (формальдегид, галогензамещенные альдегиды и кетоны) или с активированными вследствие кислотного катализа карбонильными соединениями. Эти реакции можно изобразить схемой:

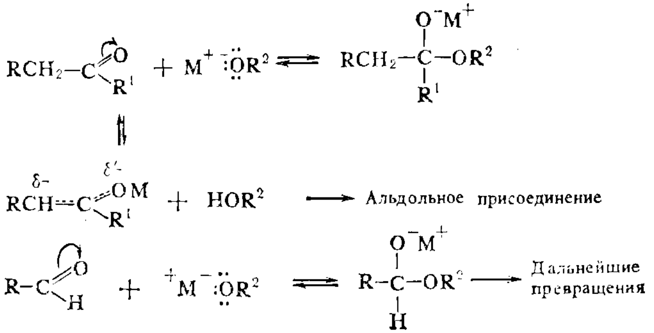


(R^2=H, алкил).

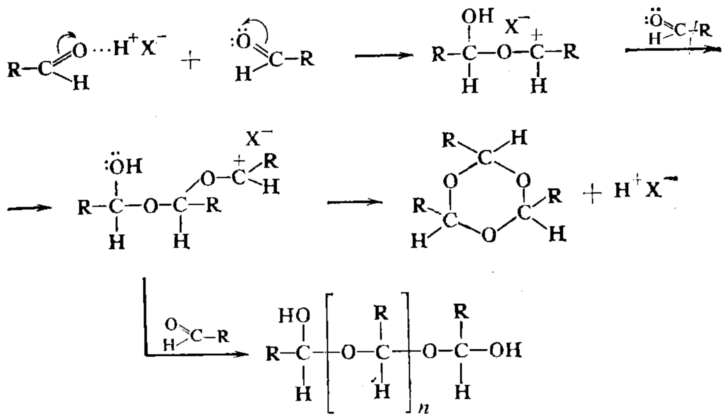
В реакции с алканолами получаются *полуацетали*. В избытке алканола полуацетали превращаются в *ацетали*:



Реакции с гидроксидами и алканолятами могут привести к продуктам присоединения к карбонильной группе, но для енолизирующихся карбонильных соединений параллельно протекают реакции альдольного присоединения, а для неенолизирующихся альдегидов — реакции диспропорционирования (гл. XXVII.Г.3):

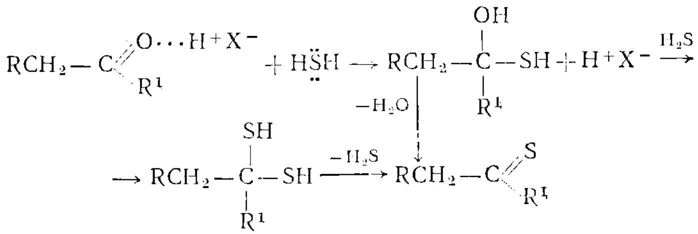


Альдегиды могут тримеризоваться, а формальдегид — даже полимеризоваться:



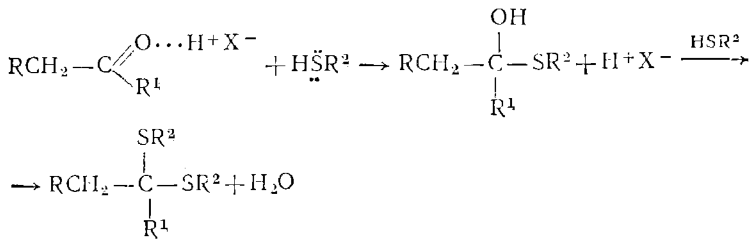
д) Присоединение S-нуклеофилов к карбонильной группе представляет собой реакции карбонильных соединений с сероводородом, тиолами (меркаптанами), гидросульфитами.

Реакции с сероводородом и тиолами осуществляют в присутствии кислот с целью активации карбонильной группы. При взаимодействии с сероводородом получаются тиокарбонильные соединения или продукты их дальнейшего превращения (олигомеры):



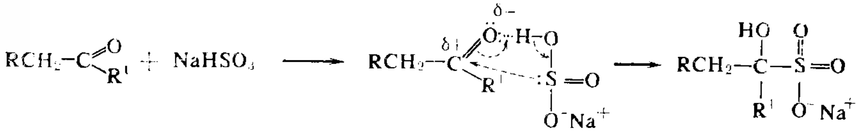
Хорошим реагентом для превращения карбонильных соединений в тиокарбонильные является P_2S_5.

Тиолы (меркаптаны) реагируют с карбонильными соединениями с образованием тиоацеталей (меркапталей):



Своеобразным S-нуклеофилом является анион гидросульфита HSO_3^-. Гидросульфиты (бисульфиты) присоединяются к альдеги-

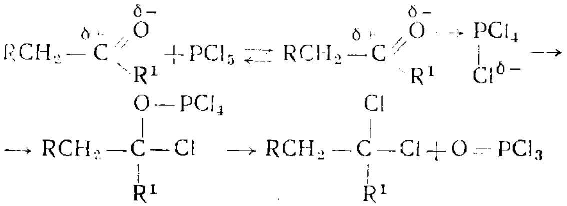
дам и кетонам с образованием «бисульфитных соединений», которые представляют собой соли α-гидроксисульфоновых кислот:



Эти соединения хорошо кристаллизуются и нередко применяются для очистки карбонильных соединений. В слабощелочной среде они расщепляются на карбонильное соединение и сульфит.

е) Присоединение галоген-нуклеофилов к карбонильной группе представляет собой реакции карбонильных соединений с галогенидами фосфора, серы и др. Прямое взаимодействие карбонильных соединений с галогенид-ионами не наблюдается.

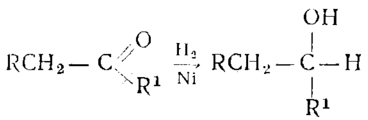
При взаимодействии с галогенидами фосфора и серы (сильными электрофилами) сначала происходит активация карбонильного соединения и затем реакция с галогенид-ионом:



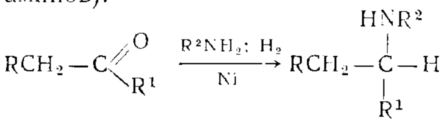
Аналогично протекает реакция с SF_4.

5. Восстановление карбонильных соединений. Карбонильные соединения могут быть восстановлены до соответствующих спиртов или углеводородов. Восстановление комплексными гидридами и силанами как реакции нуклеофильного присоединения было рассмотрено выше.

В реакциях каталитического гидрирования получают спирты:

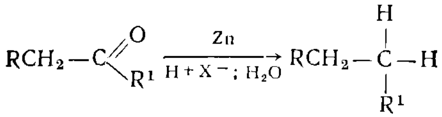


Гидрирование в присутствии аммиака или аминов ведет к получению аминов (восстановительное аминирование карбонильных соединений или восстановительное алкилирование аммиака или аминов):

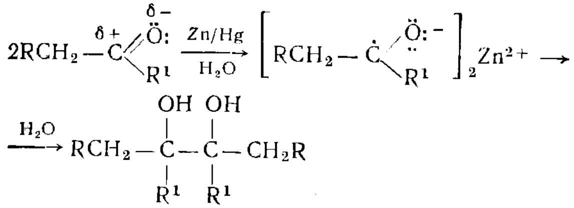


Восстановление карбонильных соединений происходит при взаимодействии с активными металлами (Zn, Mg) в водной среде. Так, восстановление цинком в кислой среде в основном дает угле-

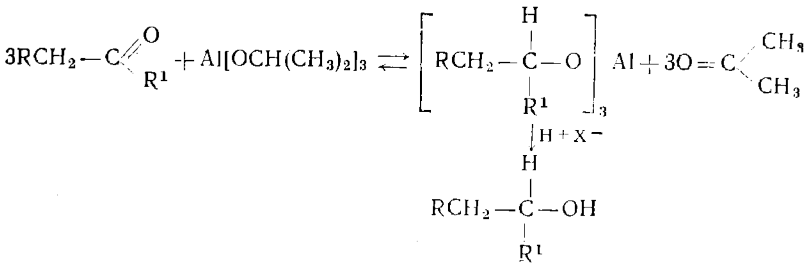
водороды (метод Клемменсена):



Своеобразно протекает восстановление амальгамированным цинком или магнием в нейтральной водной среде. При этом получаются пинаконы. Первой стадией этой реакции является присоединение электрона к карбонильной группе, образовавшийся анион-радикал затем димеризуется и протонируется:

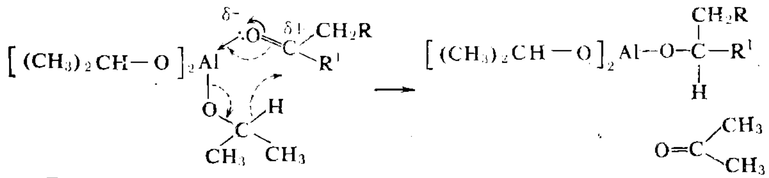


Восстановление карбонильных соединений до спиртов происходит при взаимодействии с алканолятами (алкоксидами) алюминия, производными вторичных спиртов (пропанола-2, циклогексанола). Эту реакцию открыли Х. Меервейн и А. Верлей (1929) и независимо от них В. Пондорф (1926):



Реакция обратима. Поэтому необходимо отделение продукта реакции — ацетона — из реакционной смеси, что достигается отгонкой.

В реакции Меервейна — Понндорфа — Верлея происходит перенос водородного атома от вторичного спирта на карбонильное соединение. Это осуществляется в циклическом комплексе; предполагается, что водородный атом переносится в виде гидрид-иона:



Реакция требует избытка алканолята алюминия. В присутствии малых количеств алканолята алюминия восстановление не

идет. Альдегиды в этих условиях диспропорционируются с образованием сложного эфира. Одна молекула альдегида восстанавливается за счет второй молекулы, которая окисляется:

$$2R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{Al(OR^1)_3} RC\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OCH_2R\end{smallmatrix}$$

Реакцию открыл В. Е. Тищенко (1906). В реакционном комплексе происходит перенос водородного атома с одной альдегидной группы на другую. Механизм реакции во многом подобен механизмам реакций диспропорционирования аренкарбальдегидов (реакции Канниццаро и Кляйзена, гл. XXVII. Г.3).

6. Окисление карбонильных соединений. Альдегиды легко окисляются различными окислителями. Конечным продуктом окисления является карбоновая кислота

$$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow{[O]} R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O-H\end{smallmatrix}$$

Альдегиды окисляются рядом неорганических соединений ($KMnO_4$, CrO_3), т. е. выступают в качестве восстановителей. Например, альдегиды в щелочной среде способны восстанавливать ион серебра до металлического серебра, при этом серебро осаждается на стенках сосуда в виде зеркала — *реакция серебряного зеркала*. Реакция идет в присутствии аммиака, окислителем является комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ (реагент Толленса):

$$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + 2[Ag(NH_3)_2]^+OH^- \longrightarrow R-COO^-NH_4^+ + 2Ag + H_2O + 3NH_3$$

Щелочная среда и присутствие аммиака вызывают также побочные реакции (альдольное присоединение, образование иминов и их олигомеров).

Некоторые альдегиды в щелочной среде при нагревании восстанавливают также реактив Фелинга, который содержит комплексно связанный с винной кислотой (гл. XXXIV.Б.3) ион Cu^{2+}. При этом выделяется оксид меди Cu_2O красного цвета. Реакция имеет ограниченное применение, например, ее не дают ацетальдегид и аренкарбальдегиды.

Превращение альдегида в карбоновую кислоту связано с отрывом двух электронов и водородного атома. Процесс облегчается присоединением гидроксильной группы. Формально этот процесс можно изобразить как отрыв гидрид-иона окислителем:

$$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + M^+OH^- \rightleftharpoons R-\overset{O^-M^+}{\underset{H}{C}}-OH$$

$$R-\overset{O^-M^+}{\underset{H\leftarrow\text{Окисл.}}{C}}-OH \longrightarrow \left[R-\overset{+}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow O^-\\ \searrow OH\end{smallmatrix}\right] \longrightarrow R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + H-\text{Окисл.}^-M^+$$

Весьма вероятно, что процесс идет более сложно, многоступенчато.

Реакцию серебряного зеркала и реакцию Фелинга дают также и другие органические соединения, способные в щелочной среде легко окисляться, например α-гидроксикетоны (гл. XXIX.Б.1).

Кетоны к действию окислителей весьма устойчивы и окисляются лишь сильными окислителями при нагревании. В процессе окисления происходит разрыв связей С—С по обе стороны карбонильной группы и в общем случае получается смесь четырех карбоновых кислот:

$$RCH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow CH_2R^1\end{smallmatrix} \xrightarrow{[O]} RCH_2COOH + R^1COOH + RCOOH + R^1CH_2COOH$$

Некоторыми окислителями, например SeO_2, α-метиленовая группа альдегидов и кетонов превращается в карбонильную:

$$RCH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow R^1\end{smallmatrix} + SeO_2 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow R^1\end{smallmatrix} + H_2O + Se$$

Своеобразно кетоны окисляются пероксидами и пероксикислотами (гл. XXXIII.И.3).

7. Особенности реакционной способности альдегидов. Альдегиды в отличие от кетонов всегда более активны в реакциях нуклеофильного присоединения. Самым активным альдегидом является формальдегид, который занимает по реакционной способности особое место. При переходе от формальдегида к другим альдегидам и далее к кетонам реакционная способность падает с уменьшением эффективного положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы. В этом сказывается электронодонорный индуктивный эффект ($+I$) алкильных групп.

Высокая реакционная способность альдегидов выражается в образовании циклических тримеров и даже полимера (формальдегид). Легко протекает альдольное присоединение, которое в жестких условиях (концентрированная щелочь, повышенная температура) может привести к полимерным продуктам (альдегидные смолы).

Особым отличием альдегидов является их способность к окислению. Это связано со структурными особенностями альдегидов.

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Формальдегид представляет собой бесцветный газ с острым запахом, хорошо растворимый в воде и органических растворителях; 35—37%-ный раствор формальдегида в воде, содержащий 5—15% метанола для стабилизации, называют *формалином*.

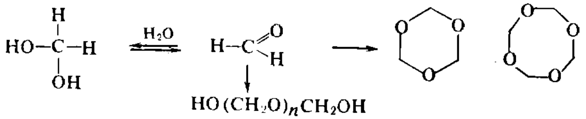
Формальдегид в промышленности получают в крупных масштабах. Основной метод — каталитическое окисление метанола:

$$CH_3OH + {}^1/_2O_2 \xrightarrow[\text{(или Ag)}]{Cu/CuO} H-C\overset{O}{\underset{H}{}} + H_2O \xleftarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} CH_4 + O_2$$

Применяется также каталитическое окисление метана.

Формальдегид — самый активный из альдегидов, он легко присоединяет нуклеофильные реагенты, олигомеризуется и даже полимеризуется, действует как восстановитель. Он принадлежит к неенолизирующимся альдегидам.

В водных растворах формальдегид легко присоединяет воду, олигомеризуется и полимеризуется. Известны циклические и линейные олигомеры:



Из водных растворов при упаривании в вакууме постепенно выделяется бесцветный порошок, смесь олигомеров и полимера с n=8—100, так называемый *параформ*. При нагревании параформ деполимеризуется. Его используют для синтезов вместо газообразного формальдегида.

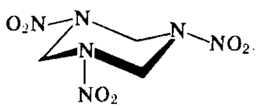
Формальдегид широко используется для получения различных полимеров (фенолформальдегидные смолы, карбамидные смолы). При полимеризации безводного формальдегида в инертных растворителях получают высокомолекулярный полиформальдегид $(CH_2O)_n$, где $n \approx 1000$. Полимер размягчается при 170—180 °С, его используют для получения волокон, пленок и конструкционных деталей.

Формальдегид используют в органическом синтезе для введения гидроксиметильных ($HOCH_2$), хлорметильных ($ClCH_2$) и аминометильных (R_2NCH_2) групп, для получения 1,3-диоксанов, для восстановления.

С аммиаком формальдегид образует полициклическое соединение со структурой адамантана — *уротропин*:



уротропин



гексоген

Уротропин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В кислой среде разлагается на CH_2O и NH_3. Его используют в органическом синтезе вместо формальдегида и в медицине.

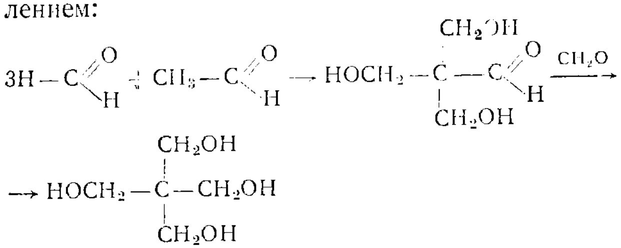
При нитровании уротропина получают мощное бризантное взрывчатое вещество — *гексоген*.

Ацетальдегид представляет собой легколетучую бесцветную жидкость со своеобразным запахом, в больших концентрациях — острым и удушливым.

Методы получения ацетальдегида уже рассмотрены выше. В промышленности используют реакцию присоединения воды к ацетилену (гл. IV.4.1), каталитическое окисление этанола кислородом воздуха (гл. XIV.A.4) и окисление этилена в водном растворе кислородом в присутствии $PdCl_2$ и $CuCl_2$ (гл. II.4.4).

Ацетальдегид используют для получения уксусной кислоты, пероксиуксусной кислоты, бутадиена, пентаэритрита и других важных соединений.

Пентаэритрит получают в процессе альдольного присоединения ацетальдегида к формальдегиду с последующим восстановлением:



Ацетон — бесцветная жидкость с приятным запахом, смешивающаяся с водой и органическими растворителями.

Ацетон в промышленности получают в крупных масштабах из пропена двумя способами:

а) Пропен ⟶ Пропанол-2 ⟶ Ацетон

б) Пропен ⟶ Кумол ⟶ Гидропероксид кумола ⟶ Ацетон + Фенол

Ацетон широко используют в качестве растворителя, особенно для растворения нитроцеллюлозы и ацетилцеллюлозы, ацетилена. В органическом синтезе из ацетона получают кетен, изопрен, окись мезитила.

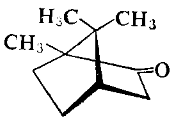
Циклогексанон — бесцветная жидкость с приятным запахом, он плавится при —40°, а кипит при 199,6 °С. Мало растворим в воде (до 7%).



В промышленности циклогексанон получают каталитическим окислением циклогексана или каталитическим дегидрированием циклогексанола.

Циклогексанон является одним из основных исходных веществ для синтеза важных мономеров. Из циклогексанона получают капролактам и адипиновую кислоту.

Камфора (1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептанон-2) — бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом; т. пл. 178—179 °С, легко возгоняется, т. кип. 209,1 °С.



Камфора широко распространена в природе, входит в состав многих эфирных масел. Особенно много ее в камфорном масле, получаемом из камфорного лавра. Из этого масла выделяют натуральную камфору, которая оптически активна (молекула камфоры хиральна, известны два энантиомера). В промышленности камфору синтезируют из α-пинена. Синтетическая камфора оптически неактивна (рацемическая смесь).

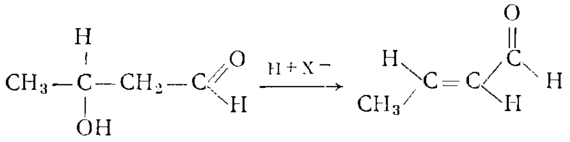
Камфора применяется в промышленности в качестве пластификатора и стабилизатора нитроцеллюлозы и в медицине как средство, усиливающее сердечную деятельность.

Б. НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Сопряженные, или α,β-ненасыщенные (непредельные), карбонильные соединения получают двумя основными методами: отщеплением воды от продуктов альдольного присоединения и окислением алкенолов или алкенов.

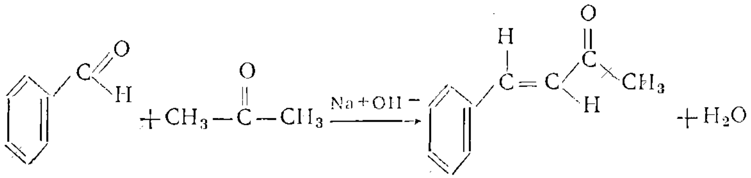
1. Дегидратация альдолей, кротоновая конденсация. Альдоли — продукты альдольного присоединения (β-гидроксикарбонильные соединения легко отщепляют воду в присутствии кислого катализатора, иногда и в присутствии основного катализатора в реакции альдольного присоединения):



кротоновый альдегид

В результате дегидратации альдоля получается кротоновый альдегид, поэтому часто этот процесс называют «кротонизацией».

В ряде реакций карбонильных соединений, например аренкарбальдегидов с кетонами:

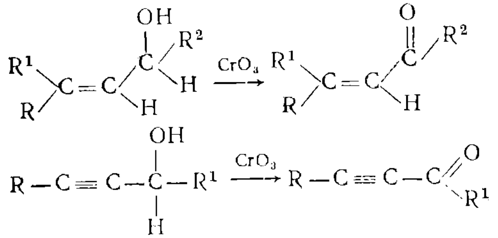


бензальацетон
4-фенилбутен-3-он-2

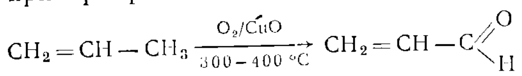
продукт альдольного присоединения выделить не удается, сразу получается ненасыщенное карбонильное соединение. Такие реакции называют *кротоновой конденсацией*.

2. Реакции окисления. Алкенолы и алкинолы легко окисляются. Для окисления необходимо выбрать окислитель, который в данных

условиях не взаимодействует с двойной или тройной связью, например CrO_3 при пониженной температуре:

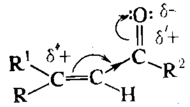


При использовании специальных катализаторов окисления (CuO) при повышенной температуре можно окислить алкены, например пропен:



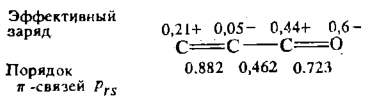
2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Простые α,β-ненасыщенные карбонильные соединения представляют собой бесцветные жидкости с острым раздражающим запахом. Соединения с арильными группами в молекуле являются желтыми кристаллическими веществами.



Соединения характеризуются полярной сопряженной системой. Ввиду значительного индукционного эффекта (—*I*) карбонильной группы и большого мезомерного эффекта (—*M*) двойная связь сильно поляризована, дипольный момент таких соединений ($10\times$ $\times10^{-30}$—$10{,}4\cdot10^{-30}$ Кл·м или 3—3,1D) больше, чем для насыщенных карбонильных соединений.

Распределение π-электронной плотности приблизительно можно охарактеризовать результатами расчета по методу МО Хюккеля:



α, β-Ненасыщенные карбонильные соединения в молекуле имеют два электрофильных реакционных центра.

Максимумы поглощения в УФ-спектрах сдвинуты батохромно по сравнению со спектрами несопряженных карбонильных соединений. Сопряженные алкенали и алкеноны поглощают при 220—260 нм (ε≈10 000) (π→π*-переход) и при 310—330 нм (ε≈100) (*n*→π*-переход).

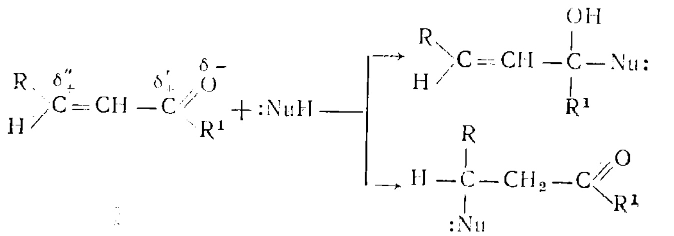
В ИК-спектрах поглощение карбонильной группы появляется при меньших волновых числах, чем в случае несопряженных карбонильных соединений. Например, соединение $RCH=CH-CHO$

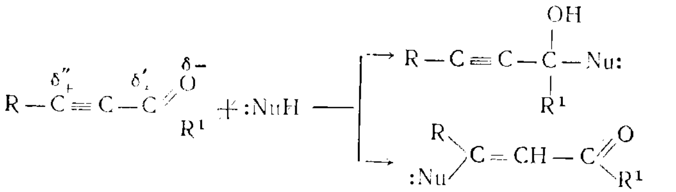
имеет максимум карбонильной группы при 1680—1705 см⁻¹, соединения $RCH{=}CH{-}C({=}O)R^1$ при 1665—1685 см⁻¹.

Эти изменения в спектрах сопряженных карбонильных соединений связаны с особенностями сопряженной π-электронной системы (изменение энергий молекулярных орбиталей, уменьшение порядка π-связи карбонильной группы).

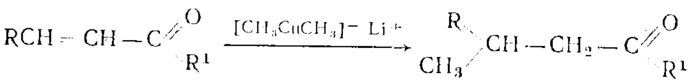
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для α,β-ненасыщенных карбонильных соединений характерны все реакции карбонильной группы. В то же время в молекуле имеется второй электрофильный центр — β-углеродный атом, поэтому возможно образование двух продуктов реакции:





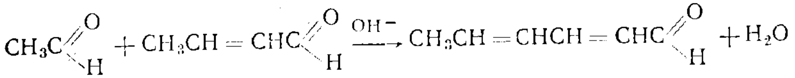
Эти реакции широко используют в органическом синтезе. Например, по β-углеродному атому легко присоединяются медьорганические соединения:



Ненасыщенные карбонильные соединения вступают также в реакции, характерные для С—С-связи, например реакции восстановления, полимеризации. Они вступают в диеновый синтез как активные диенофилы, а иногда и в роли сопряженного диена.

Метильная группа в кротоновом альдегиде обладает повышенной реакционной способностью и легко вступает в реакцию кротоновой конденсации с альдегидами, т. е. она реагирует аналогично метильной группе в уксусном альдегиде, несмотря на то, что отделена от карбонильной группы двойной связью. Это объясняется переносом электронного эффекта карбонильной группы через двойную связь на метильную группу. Такое явление называется

винилогией:

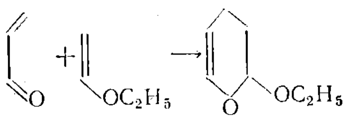


4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

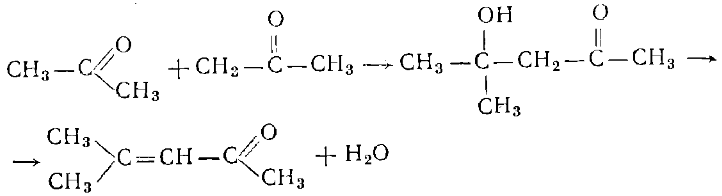
Акролеин $CH_2{=}CH{-}CH{=}O$ представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом, вызывает слезотечение (лакриматор); т. пл. —87,7 °С, т. кип. 52,5 °С. Растворяется в воде и органических растворителях.

В промышленности получают окислением пропена над CuO при 300—400 °С. Акролеин легко полимеризуется, поэтому его стабилизируют добавлением гидрохинона.

Акролеин является важным промежуточным продуктом в органическом синтезе. Из него получают аллиловый спирт, глицерин и множество других продуктов. Акролеин вступает в диеновый синтез не только как активный диенофил, но и в качестве диена, например:



Окись мезитила (4-метилпентен-3-он-2) — бесцветная жидкость с острым запахом; т. кип. 128 °С. Ее получают из ацетона реакцией альдольного присоединения и дегидратации:

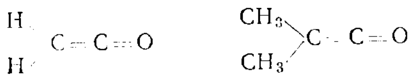


Окись мезитила применяют в качестве растворителя некоторых полимеров и как исходное в органическом синтезе, например для получения производных циклогександиона-1,3.

В. КЕТЕНЫ

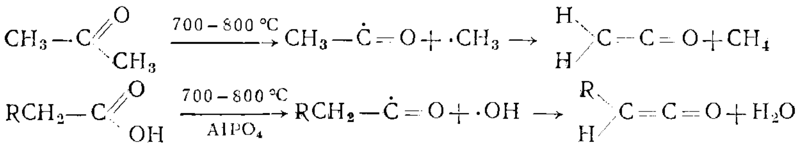
Кетенами называют соединения, содержащие карбонильную группу в системе кумулированных двойных связей C=C=O. Карбонильная группа в кетенах принципиально отличается от карбонильной группы в обычных карбонильных соединениях. В кетенах углеродный атом карбонильной группы другой гибридизации — *sp*.

1. Номенклатура. В основе номенклатуры кетенов лежит название основного соединения. Например:

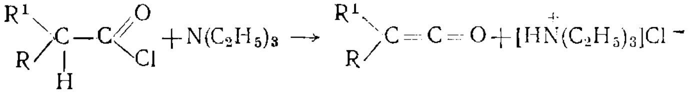


кетен   диметилкетен

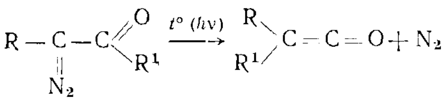
2. Методы получения. Простейшие кетены получают пиролизом кетонов или карбоновых кислот (700. . .800 °С) в присутствии фосфатных катализаторов. В реакции происходит гомолитический разрыв связей:



Общим методом получения кетенов в мягких условиях является отщепление галогеноводорода от ацилхлоридов в присутствии сильного органического основания, например третичного амина:

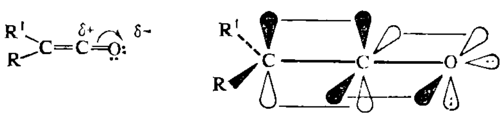


Специальной реакцией является термическое или фотохимическое расщепление и перегруппировка α-диазокетонов:



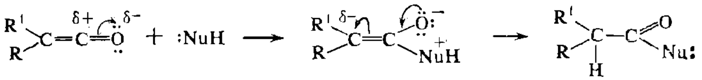
3. Физические свойства и природа связей. Кетены в обычных условиях являются газами или желтоватыми жидкостями с острым запахом. Вещества малостабильны.

В молекуле кетенов углеродные атомы кетеновой группировки находятся в состоянии sp^2- и sp-гибридизации (структура типа алленов). Кетены являются электрофильными реагентами, электрофильный центр находится на sp-гибридизированном углеродном атоме:

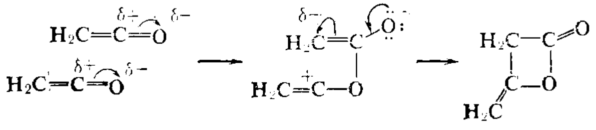


4. Химические свойства и применение. Кетены — высокореакционноспособные соединения. Для них характерны реакции с нуклеофильными реагентами, реакции димеризации и циклоприсоединения.

При взаимодействии кетенов с нуклеофильными реагентами получаются производные карбоновых кислот:

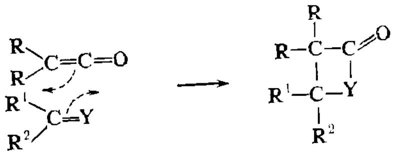


Кетен в жидком состоянии легко димеризуется, образуя дикетен:



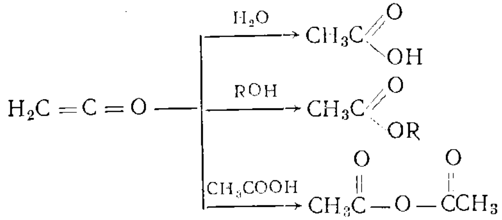
дикетен

Эта реакция принадлежит к реакциям циклоприсоединения [2+2], которые свойственны активной двойной связи кетенов:

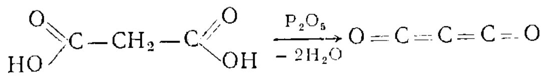


Дикетен представляет собой ненасыщенный β-лактон, производное ацетоуксусного эфира. Дикетен используют для синтеза ацетоуксусного эфира и его производных.

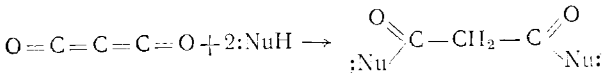
В промышленности широко используют кетен, бесцветный газ с т. кип. —41 °С. Из него получают уксусную кислоту, сложные эфиры уксусной кислоты, уксусный ангидрид, дикетен:



Своеобразным представителем кетенов является недооксид углерода C_3O_2, который получают взаимодействием малоновой кислоты и P_2O_5:



Недооксид углерода представляет собой бесцветный газ с раздражающим запахом; т. кип. 7 °С. Он активно, подобно кетенам, реагирует с нуклеофилами, образуя производные малоновой кислоты:



Г. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АРЕНОВ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для получения аренкарбальдегидов, алкиларилкетонов и диарилкетонов используют реакции прямого окисления алкиларенов и диарилметанов, гидролиз дигалогеналкиларенов, реакции формилирования и ацилирования аренов и др.

1. Окисление. При окислении алкиларенов или диарилметанов получаются карбонильные соединения:

$$ArCH_3 \xrightarrow{[O]} Ar-C(=O)H; \quad ArCH_2R \xrightarrow{[O]} Ar-C(=O)R$$

В качестве окислителя можно использовать кислород в присутствии катализаторов (солей кобальта и марганца). Реакцию обычно проводят в жидкой фазе (без растворителя или в растворе уксусной кислоты). Для получения диарилкетонов применяют также обычные неорганические окислители ($KMnO_4$, MnO_2, CrO_3). Окислены могут быть также арилалканолы и диарилалканолы.

2. Гидролиз дигалогеналкиларенов. При хлорировании или бромировании алкиларенов получают дигалогеналкиларены, которые гидролизуются до карбонильных соединений:

$$ArCH_2R \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} Ar-CCl_2-R \xrightarrow{H_2O} Ar-C(=O)R \quad (R = H,\ Alk,\ Ar)$$

Практическое значение имеет получение аренкарбальдегидов (R = = H).

3. Формилирование и ацилирование аренов. В присутствии $AlCl_3$ или других кислот Льюиса арены ацилируются при взаимодействии с ацилхлоридами (ацилирование по методу Фриделя — Крафтса):

$$ArH + R-C(=O)Cl \xrightarrow{AlCl_3} Ar-C(=O)R + HCl \quad (R = Alk,\ Ar^1)$$

Механизм этой реакции рассмотрен в гл. VI.A.4.1.

Для введения в арены альдегидной группы (реакция формилирования) необходим хлорангидрид муравьиной кислоты (формилхлорид) HCOCl. Но это соединение очень нестабильно и разлагается на CO и HCl. Формилировать можно смесью CO и HCl в присутствии $AlCl_3$ и CuCl (метод Гаттермана — Коха, 1897):

$$CO + HCl \rightleftarrows H-C(=O)Cl$$

$$ArH + CO + HCl \xrightarrow[CuCl]{AlCl_3} Ar-C(=O)H + HCl$$

Сильным формилирующим агентом является формилфторид HCOF в присутствии SbF_5.

4. Получение аренкарбальдегидов из галогенметиларенов. Аренкарбальдегиды получают реакцией галогенметиларенов с уротропином (реакция Соммле, 1913):

$$ArCH_2Cl + C_6H_{12}N_4 \longrightarrow [C_6H_{12}N_4^{+}CH_2Ar]Cl^- \xrightarrow[t^\circ]{H_2O}$$

$$\longrightarrow Ar-C(=O)H + [CH_3NH_3^{+}]Cl^- + NH_3 + H_2C=O$$

В этой реакции сначала образуется уротропиниевая соль, при гидролизе которой происходит окислительно-восстановительное превращение. Окислителем служит $HN=CH_2$, а восстановителем $ArCH_2NH_2$.

5. Восстановление хлорангидридов аренкарбоновых кислот. Аренкарбальдегиды получают из хлорангидридов аренкарбоновых кислот действием восстановителей:

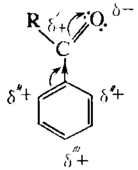
$$Ar-C(=O)Cl \xrightarrow{[H]} Ar-C(=O)H$$

Для восстановления хлорангидридов применяют водород в присутствии палладиевого катализатора и другие восстановители.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Карбонильные соединения аренов являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами с приятным ароматом, вполне оправдывающим их название — ароматические альдегиды и кетоны.

В молекулах карбонильных соединений аренов образовалась сопряженная система, в результате чего изменилось распределение π-электронной плотности в цикле. Соединения имеют сравнительно большие дипольные моменты ($9\cdot10^{-30}$—$11\cdot10^{-30}$ Кл·м, или 2,7—3,3D).



Карбонильная группа является электроноакцепторной группой, поэтому π-электронная плотность в *о*- и *п*-положениях бензольного цикла уменьшается. Электроноакцепторный эффект карбонильной группы слабее эффекта нитрогруппы (см. σ-константы, Введ. 7.3).

Максимумы в электронных спектрах поглощения карбонильных соединений аренов сдвинуты батохромно. Например, бензальдегид в растворе гексана поглощает при 244 нм (ε = 16 000), 280 нм (ε ≈ ≈ 1600, центр тонкой структуры) и 330 нм (ε ≈ 20, $n \to \pi^*$-переход). В инфракрасных спектрах поглощение карбонильных групп подобно α,β-ненасыщенным карбонильным соединениям.

Реакции карбонильных соединений аренов подобны превращениям насыщенных карбонильных соединений. Однако необходимо обратить внимание на следующие отличия:

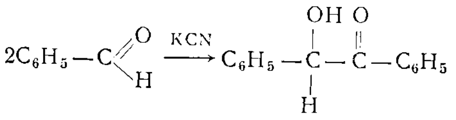
1) вследствие наличия сопряженной системы эффективный положительный заряд на углеродном атоме карбонильной группы уменьшен, особенно в случае диарилкетонов, поэтому реакционная способность с нуклеофильными реагентами уменьшена (некоторые примеры реакций приведены ниже);

2) аренкарбальдегиды и диарилкетоны являются неенолизирующимися карбонильными соединениями (нет α-водородного атома);

3) возможны реакции электрофильного замещения в ареновом цикле.

Здесь рассмотрены некоторые специфические реакции аренкарбальдегидов и реакции электрофильного замещения.

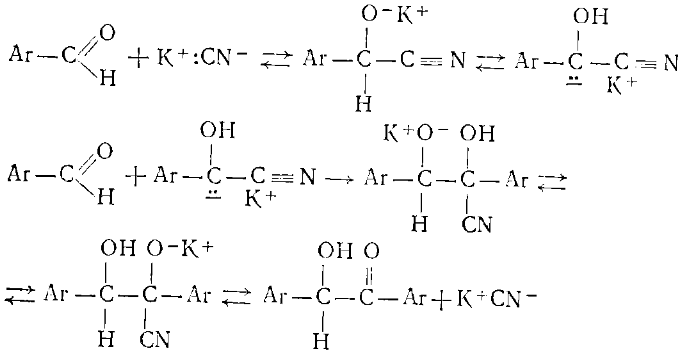
1. Бензоиновая конденсация. Эту реакцию при изучении свойств бензальдегида открыли Ю. Либих и Ф. Вёлер (1834). При взаимодействии бензальдегида с цианидом калия было получено вещество, названное бензоином. Позже было установлено строение бензоина как α-гидроксикетона:



бензоин

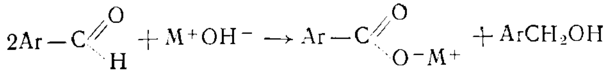
Такую реакцию дают все аренкарбальдегиды.

В настоящее время известен в главных чертах механизм этой своеобразной реакции. Бензоиновая конденсация принадлежит к реакциям присоединения анионного С-нуклеофила к карбонильной группе. Соответствующий нуклеофильный реагент генерируется из аренкарбальдегида при взаимодействии с цианид-ионом:

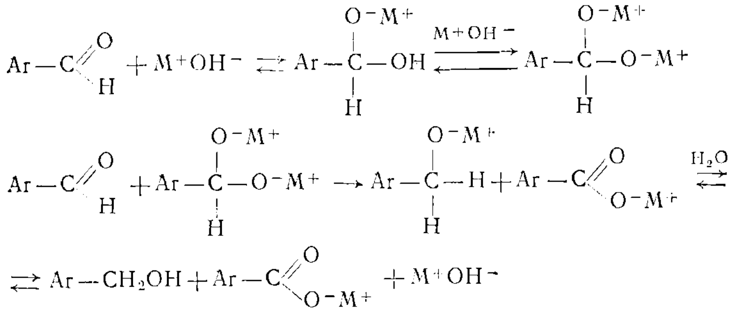


2. Реакции диспропорционирования. Аренкарбальдегиды в присутствии гидроксидов щелочных или щелочно-земельных металлов превращаются в соль аренкарбоновой кислоты и арилметанол

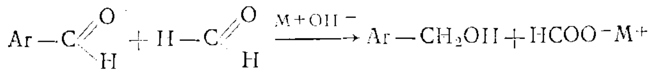
(Канниццаро, 1853):



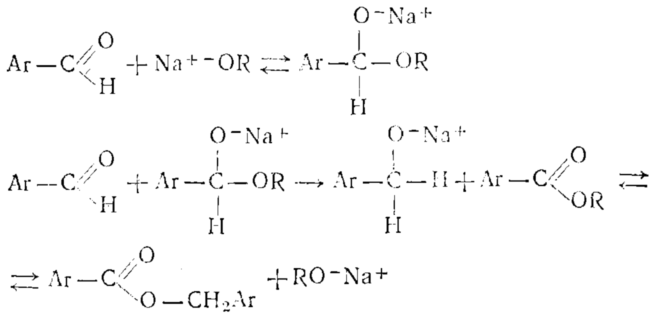
В реакции Канниццаро одна молекула аренкарбальдегида восстанавливается, а другая окисляется. В этом процессе участвует гидроксильный ион. В настоящее время считают, что в реакции происходит перенос гидрид-иона от продукта присоединения гидроксильного иона арилметандиолята к аренкарбальдегиду:



Аналогичную реакцию дают неенолизирующиеся альдегиды алифатического ряда, например формальдегид и альдегиды R_3C—СНО. Формальдегид как активный альдегид может играть роль восстановителя в перекрестной реакции Канниццаро:



При воздействии на аренкарбальдегид алканолятов получаются сложные эфиры (Л. Кляйзен, 1887). Концентрация алканолята составляет только 10—20% эквимолярного количества, в реакции происходит не только диспропорционирование, но и переэтерификация:



Для превращения альдегидов в сложные эфиры можно использовать алканоляты алюминия (В. Тищенко, 1906). Реакция Тищенко протекает также с алифатическими альдегидами, так как

алканоляты алюминия в отличие от алканолятов натрия не вызывают альдольного присоединения.

3. Автоокисление. Аренкарбальдегиды очень легко окисляются кислородом воздуха, на свету. Для алифатических альдегидов это нехарактерно. Легкое окисление объясняется возникновением весьма стабильного ароильного радикала:

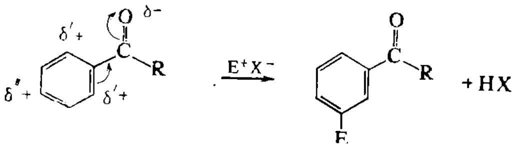
$$Ar-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{h\nu} Ar-\dot{C}=O+{}^{1}/_{2}H_2$$

$$Ar-\dot{C}=O+O_2 \longrightarrow Ar-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O-O^{\bullet}\end{matrix} \xrightarrow{Ar-CHO} Ar-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O-OH\end{matrix} + Ar-\dot{C}=O$$

$$Ar-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O-OH\end{matrix} + Ar-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \longrightarrow 2Ar-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

Поэтому аренкарбальдегиды при длительном хранении должны быть стабилизированы антиоксидантами (гидрохинон, алкилпирокатехины и др.).

4. Реакции электрофильного замещения в ареновом цикле. Карбонильные соединения аренов в реакции электрофильного замещения вступают труднее, чем арены, так как оттягивающая электроны карбонильная группа пассивирует бензольный цикл. Реакция электрофильного замещения осуществляется главным образом в *м*-положении. Действие карбонильной группы подобно действию нитрогруппы:

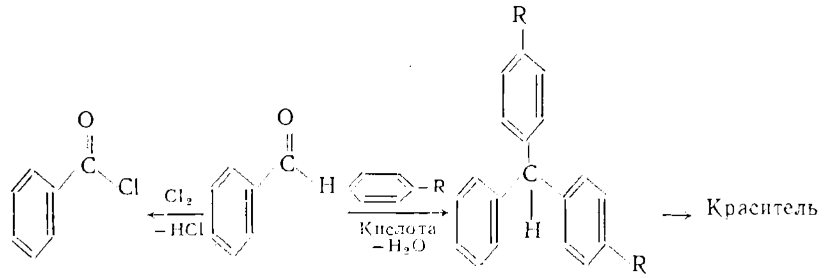


Одновременно с реакцией электрофильного замещения могут проходить реакции окисления альдегидной или ацильной группы.

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Бензальдегид — бесцветная жидкость с приятным запахом горького миндаля. В воде растворяется мало; т. пл. —26 °С, т. кип. 179,5 °С.

Бензальдегид в свободном виде содержится в некоторых эфирных маслах. В промышленности его получают из толуола прямым окислением или хлорированием до бензальхлорида $C_6H_5CHCl_2$ с последующим кислотным гидролизом. Бензальдегид используется как душистое и вкусовое вещество и как исходное для многих синтезов, например для получения бензоилхлорида и трифенилметановых красителей:



Ацетофенон $C_6H_5COCH_3$ — бесцветное вещество с т. пл. 20 °С и приятным запахом черемухи. В промышленности его получают ацетилированием бензола или окислением этилбензола. Используют в органическом синтезе и парфюмерной промышленности.

Бензофенон $C_6H_5COC_6H_5$ — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 49 °С. В промышленности его получают окислением дифенилметана. Используют в органическом синтезе и в качестве фотосенсибилизатора. Фотосенсибилизатором называется вещество, способное передавать свою энергию возбужденного состояния другому веществу и таким образом вызывать фотохимические реакции. Бензофенон поглощает при 250 нм ($\varepsilon>30\,000$), переход $\pi\rightarrow\pi^*$ и при 345 нм ($\varepsilon\approx120$), переход $n\rightarrow\pi^*$. Бензофенон имеет д о л г о ж и в у щ е е ($\sim10^{-2}$ с) в о з б у ж д е н н о е т р и п л е т н о е с о с т о я н и е Т (см. Введ. 6.7), от которого возбуждение передается на молекулы другого вещества, вызывая фотохимические реакции (например, *цис-транс*-изомеризацию, димеризацию алкенов в производные циклобутана). Кроме того, возбужденная молекула бензофенона вступает в химическую реакцию, например дегидрирование пропанола-2, и превращается в бензпинакон:

$$(C_6H_5)_2C=O+(CH_3)_2CH-OH \xrightarrow{h\nu} \underbrace{(C_6H_5)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}(C_6H_5)_2}_{\text{бензпинакон}}+(CH_3)_2C=O$$

Для бензофенона характерно образование стабильного анион-радикала при взаимодействии с натрием. Эти анион-радикальные соли называются *кетилами*, они обычно голубого цвета. В присутствии протонодонорных веществ происходит димеризация радикалов и образование бензпинакона:

$$(C_6H_5)_2C=\ddot{O}+Na \longrightarrow (C_6H_5)_2\dot{C}-\ddot{O}:^{-}Na^{+}$$

Д. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Альдегиды и кетоны легко реагируют с производными аммиака и образуют новые соединения [азометины (имины), оксимы, гидразоны], которые имеют специфические химические свойства и используются в органическом синтезе. Применение находят также продукты присоединения к карбонильной группе гидроксильных производных — ацетали.

1. АЗОМЕТИНЫ

При реакции карбонильных соединений с аммиаком или первичными аминами образуются азометины $R^1R^2C{=}NR^3$. Названия азометинов образуют из названия двухвалентного остатка R^1R^2C и суффикса *-амин* или *-анилин*, например:

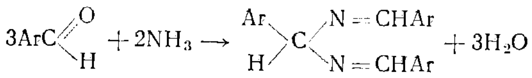
$CH_3CH{=}N{-}CH_3$ — N-этилиденметиламин
$C_6H_5CH{=}N{-}C_6H_5$ — N-бензилиденанилин

Производные алифатических альдегидов и кетонов имеют высокую реакционную способность. Метиленамин $H_2C{=}NH$ (метанимин) существует только в разбавленных растворах. Он легко превращается в уротропин:

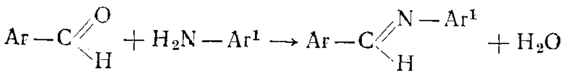
$$4H_2C{=}NH + 2H_2C{=}O \longrightarrow C_6H_{12}N_4 + 2H_2O$$

Этилиденамин $CH_3CH{=}NH$ тримеризуется в производное гексагидро-1,3,5-триазина.

Аренкарбальдегиды с аммиаком образуют бис (арилиденамино)-метиларены:

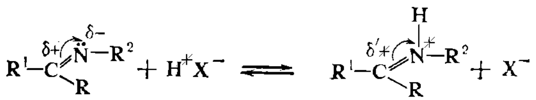


Стабильные азометины образуются из первичных аминов, особенно ариламинов и аренкарбальдегидов:



Эти соединения называют *основаниями Шиффа*.

Азометины являются слабыми основаниями. В их молекуле имеется полярная двойная связь и электрофильный атом углерода:



(δ'>δ)

При протонировании атома азота получаются соли иммония. Азометины и особенно соли иммония присоединяют нуклеофильные реагенты подобно карбонильным соединениям. В кислых водных растворах они присоединяют воду и реакция заканчивается отщеплением амина в виде соли и образованием карбонильного соединения, происходит гидролиз.

Азометины и продукты их олигомеризации или конденсации используют для получения гетероциклических соединений (производных пиридина и хинолина).

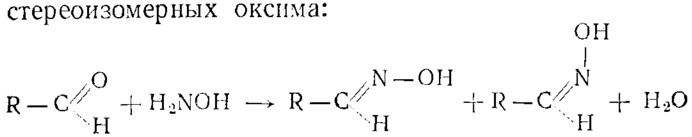
2. ОКСИМЫ

Оксимы легко образуются при реакции карбонильных соединений с гидроксиламином.

Названия оксимов образуют из названия карбонильного соединения и слова *оксим*, например:

$CH_3CH{=}NOH$ ацетальдоксим
$C_6H_5CH{=}NOH$ бензальдоксим
$(CH_3)_2C{=}NOH$ оксим ацетона

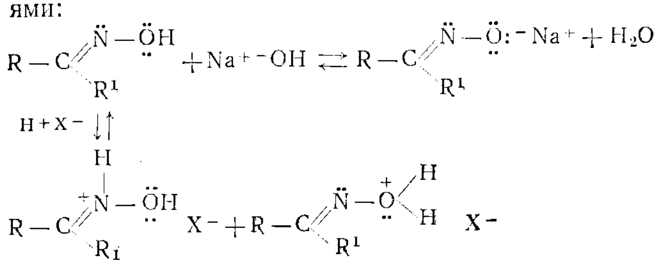
Альдегиды и несимметрические кетоны могут образовывать два стереоизомерных оксима:



анти-(транс-)-изомер *син-(цис-)*-изомер

Более стабильна *анти*-форма. Изомеризация происходит при нагревании, освещении и обработке щелочами.

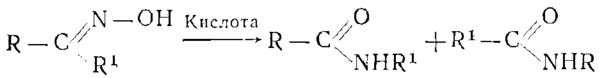
Оксимы являются слабыми OH-кислотами и N- и O-основаниями:



Оксимы более слабые кислоты, чем фенолы ($pK_a \approx 10-13$). Основность оксимов сравнима с основностью диариламинов ($pK_{BH^+} \approx -1...-2$), при этом могут быть два центра протонирования — атомы азота и кислорода.

В водных растворах кислот происходит гидролиз оксимов до карбонильных соединений и гидроксиламина.

В присутствии сильных кислот осуществляется своеобразная перегруппировка оксимов. При действии концентрированной серной кислоты (полифосфорной кислоты, $POCl_3$) оксимы кетонов перегруппировываются в амиды карбоновых кислот:



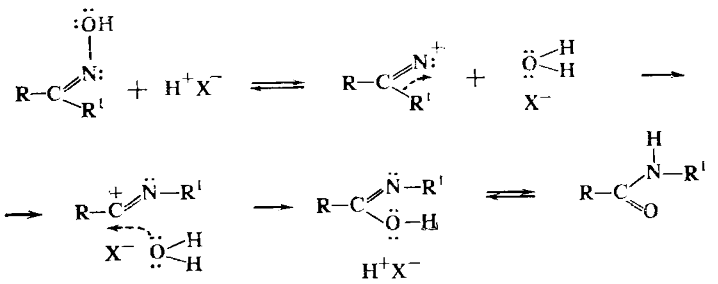
В случае несимметричных кетоксимов ($R \neq R^1$) могут образоваться два амида. Оксимы альдегидов ($R^1{=}H$) в этой реакции часто образуют продукты дегидратации — нитрилы $R{-}C{\equiv}N$.

Реакцию перегруппировки впервые наблюдал Э. Бекман (1886), поэтому превращение оксимов в амиды называют *перегруппировкой Бекмана*.

Перегруппировка связана с миграцией углеводородного остатка R или R^1 от атома углерода к атому азота и перемещением атома кислорода от азота к углеродному атому. Обычно мигрирует та группа R или R^1, которая может образовать более стабильный карбанион. Но перегруппировка является чисто внутримолекулярной, отщепление ионов не наблюдается.

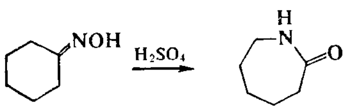
Предполагают, что кислота вызывает протонирование атома кислорода и отщепление воды с образованием азений-катиона. В этом катионе происходит внутримолекулярная миграция углеводородных группировок.

Перегруппировка Бекмана может быть изображена следующей схемой:



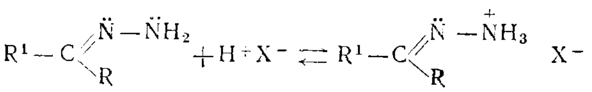
Большое значение имеет пространственное строение оксима. Наиболее часто мигрирует та группа, которая находится в *транс*-положении по отношению к группе OH.

Перегруппировка Бекмана нашла промышленное применение. При перегруппировке оксима циклогексанона образуется капролактам — важное исходное для производства синтетического волокна:



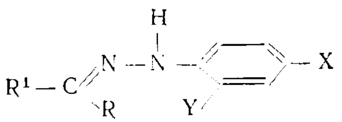
3. ГИДРАЗОНЫ

Гидразоны легко образуются при взаимодействии карбонильных соединений с гидразином и его алкил- и арилпроизводными. Гидразоны обычно являются бесцветными кристаллическими веществами и обладают слабыми основными свойствами.



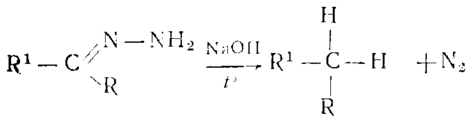
Гидразоны могут быть использованы для идентификации альдегидов и кетонов по температурам плавления этих производных.

Больше всего для этой цели применяют замещенные гидразоны — производные фенилгидразина (X=Y=H), 4-нитро-(X=NO_2; Y=H) и 2,4-динитрофенилгидразина (X=Y=NO_2):

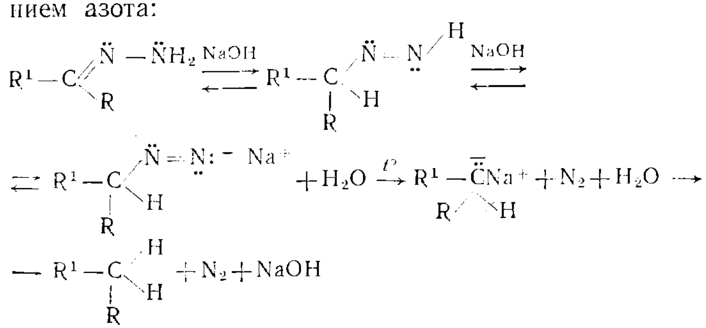


Для гидразонов характерны также некоторые важные химические превращения.

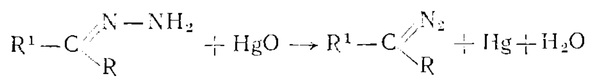
При нагревании гидразонов (150—200 °С) в присутствии щелочи или алканолятов выделяется азот и образуется углеводород:



Эту реакцию открыли Н. Кижнер (1910) и независимо от него Л. Вольф (1912). Реакцию расщепления гидразонов до углеводородов или восстановление карбонильных соединений гидразином и щелочью называют *реакцией Кижнера — Вольфа*. Предполагают, что в этой реакции происходит изомеризация гидразона в производное диазена, которое при нагревании распадается с выделением азота:



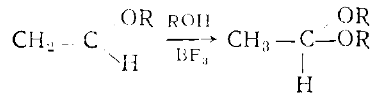
При окислении гидразонов оксидом ртути HgO или другими мягкими окислителями образуются диазоалканы:



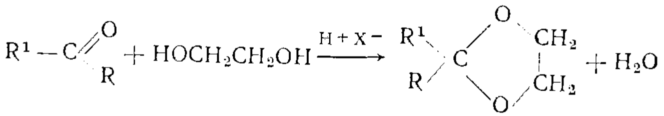
4. АЦЕТАЛИ

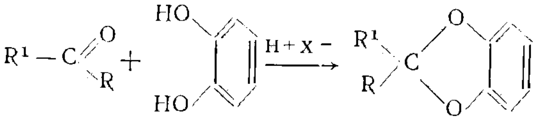
Ацетали образуются при взаимодействии карбонильных соединений с алканолами или другими гидроксилпроизводными в присутствии кислого катализатора. Альдегиды реагируют легче кетонов.

Известен также ряд других методов получения ацеталей, например присоединение спиртов к виниловым эфирам:

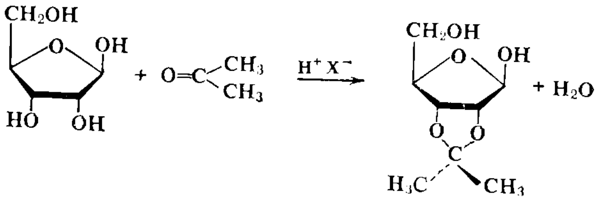


При использовании 1,2-диолов или пирокатехина образуются циклические ацетали — *1,3-диоксоланы*:





1,3-Диоксоланы образуются также при взаимодействии многих моносахаридов и дисахаридов с ацетоном:



Ацетали являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами, некоторые ацетали имеют приятный запах.

В кислой среде соединения гидролизуются, но устойчивы к воздействию щелочей или других основных реагентов.

Ацетали используются в качестве растворителей, например метилаль $CH_2(OCH_3)_2$, в качестве душистых веществ в парфюмерной промышленности, а также как промежуточные продукты в органическом синтезе.

Образование ацеталей часто используют для защиты альдегидной или кетонной группы в различных реакциях, например реакциях галогенирования, окисления, с участием металлорганических соединений. В то же время в виде ацеталей могут быть защищены *цис*-расположенные гидроксильные группы, что важно в химии моносахаридов.

Глава XXVIII

ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Классификация дикарбонильных соединений основана на положении карбонильных групп:

а) 1,2-, или α-дикарбонильные соединения $R-C(=O)-C(=O)-R^1$

б) 1,3-, или β-дикарбонильные соединения $R-C(=O)-C(X)(Y)-C(=O)-R^1$

в) 1,4-, или γ-дикарбонильные соединения $R-C(=O)-C(H)(R^2)-C(R^3)(H)-C(=O)-R^1$

г) 1,5-, 1,6- и другие дикарбонильные соединения.

В основе номенклатуры дикарбонильных соединений лежат общие правила номенклатуры карбонильных соединений. Для названий диальдегидов используется суффикс *-диаль*, дикетонов — *-дион*. Если одновременно имеются альдегидная и кетонная группы, название альдегида образуют с префиксом *оксо-*. Для некоторых соединений сохраняются тривиальные и рациональные названия. Например:

$OHC-CHO$ — этандиаль, глиоксаль

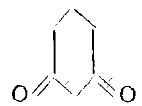
$CH_3-CO-CO-CH_3$ — бутандион-2,3, диацетил

$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ — дифенилэтандион, бензил

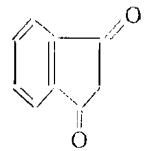
$OHC-CH_2-CHO$ — пропандиаль, малоновый альдегид

$CH_3-CO-CH_2-CHO$ — 3-оксобутаналь, формилацетон

$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ — пентандион-2,4, ацетилацетон



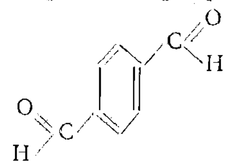
циклогександион-1,3



индандион-1,3

$OHC-CH_2CH_2-CHO$ — бутандиаль, янтарный альдегид

$CH_3-CO-CH_2CH_2-CO-CH_3$ — гександион-2,5, ацетонилацетон



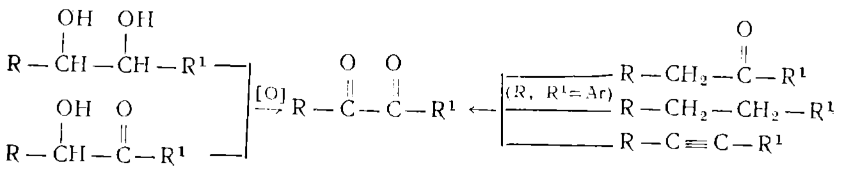
терефталевый альдегид

А. 1,2-ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

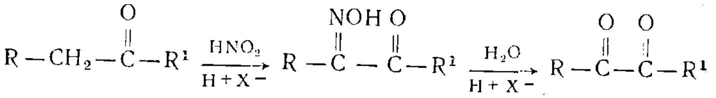
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1,2-Дикарбонильные соединения получают различными реакциями окисления и гидролизом оксимов.

1. Реакциям окисления подвергаются 1,2-диолы, альдегиды и кетоны со стоящей рядом CH_2-группой, α-гидроксикарбонильные соединения, в некоторых случаях также соединения с тройной связью и диарилэтаны. В качестве окислителя используют кислород в присутствии катализатора, а также SeO_2, $KMnO_4$:



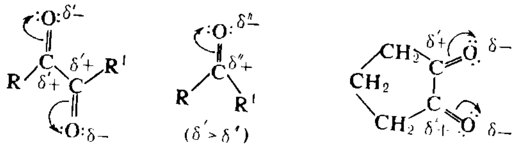
2. Гидролиз оксимов. При нитрозировании кетонов получаются монооксимы 1,2-дикетонов, которые гидролизуются до 1,2-дикетонов:



2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

1,2-Дикарбонильные соединения представляют собой жидкости или кристаллические вещества, окрашенные в желтый цвет, легколетучие соединения имеют приятный запах.

Стоящие рядом (вицинальные) карбонильные группы значительно влияют друг на друга, в результате чего эффективные заряды на углеродных атомах карбонильных групп больше, чем в монокарбонильных соединениях:

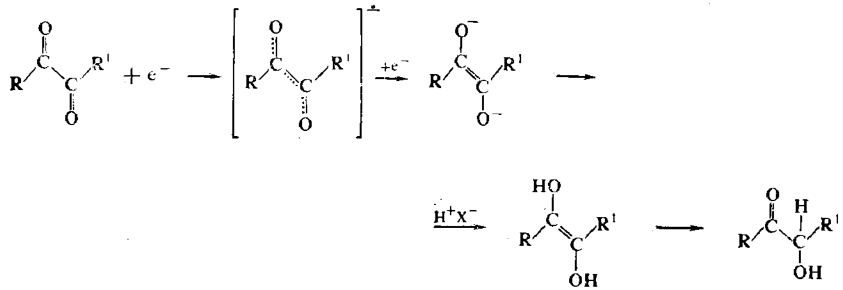


В молекуле 1,2-дикарбонильных соединений рядом находятся две электроноакцепторные группы, между которыми происходит взаимодействие на уровне π-электронов (сопряжение). Поэтому низшая свободная МО располагается значительно «ниже», чем в монокарбонильных соединениях. Это отражается также на электронных спектрах поглощения. Малоинтенсивный электронный переход $n \rightarrow \pi^*$ сдвинут в видимую область, соединения окрашены в желтый цвет. Например, диацетил в растворе гептана поглощает при 430—450 нм ($\varepsilon \sim 20$—30).

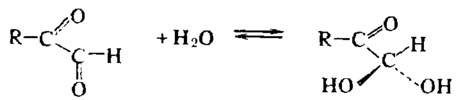
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для 1,2-дикарбонильных соединений характерны все реакции карбонильной группы, только они протекают энергичнее, чем в случае монокарбонильных соединений. Реакции с монофункциональными нуклеофильными реагентами осуществляются ступенчато: сначала реагирует одна карбонильная группа, потом вторая. Дифункциональные нуклеофильные реагенты при взаимодействии с 1,2-дикарбонильными соединениями могут образовывать циклические соединения или полимеры. Известны также некоторые специфические реакции перегруппировки.

1. Присоединение электрона к 1,2-дикарбонильным соединениям происходит под действием сильных электронодоноров (например, щелочных металлов) или при электролизе (на катоде). Для этих соединений характерно образование весьма устойчивого анион-радикала, который обнаруживается методом ЭПР. При дальнейшем восстановлении образуется дианион — ендиолят-ион, производное нестабильных ендиолов:

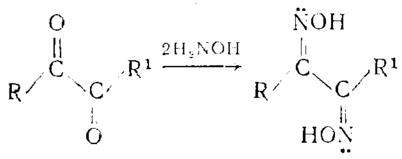


2. Воздействие нуклеофильных реагентов. Активные 1,2-дикарбонильные соединения, особенно алифатические кетоальдегиды и глиоксаль, легко реагируют даже со слабыми нуклеофильными реагентами. Например, легко присоединяется вода с образованием так называемых «гидратов»:

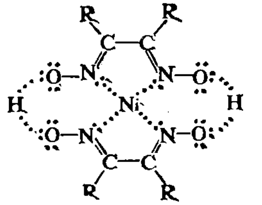


Менее реакционноспособны производные аренов.

Легко происходят реакции с аммиаком, аминами, гидроксиламином, гидразином. Например, 1,2-дикарбонильные соединения с аммиаком в присутствии альдегидов образуют производные гетероциклического соединения — имидазола, а с гидроксиламином легко образуют диоксимы:

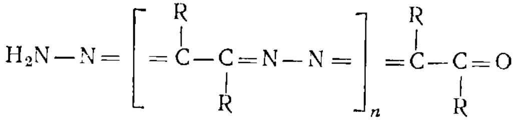


Пространственное строение диоксимов может быть различным. Диоксимы образуют стабильные внутренние комплексы (хелаты) с ионами тяжелых металлов. Наиболее характерными являются комплексы никеля — малорастворимые соединения, окрашенные в красный цвет. Эти реакции используют в аналитической химии (Л. Чугаев).

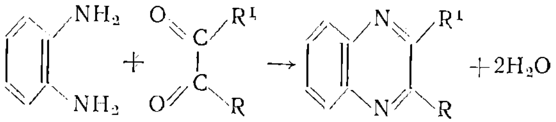


Как показывает рентгеноструктурный анализ, никелевый комплекс имеет очень своеобразное строение. Атом никеля находится в поле четырех атомов азота. Длины всех четырех связей Ni—N одинаковы, одинаковы также длины связей N—O. Атомы кислорода связаны водородным мостиком. В структурной формуле связи Ni···N и H···O показаны пунктиром, чтобы подчеркнуть их делокализацию. В реакцию с ионом Ni^{2+} фактически вступает моноанион диоксима.

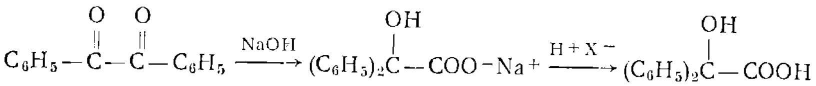
При реакции с гидразином 1,2-дикарбонильные соединения образуют продукты поликонденсации — *полиазины*:



При взаимодействии с *о*-диаминоаренами 1,2-дикетоны образуют гетероциклические соединения — *хиноксалины*:



3. Перегруппировка бензила в бензиловую кислоту. В присутствии щелочи бензил перегруппировывается в дифенилгидроксиуксусную (бензиловую) кислоту (Ю. Либих и Н. Зинин, 1838—1839) — *бензиловая перегруппировка*:



В этой реакции происходит внутримолекулярная миграция фенильной группы.

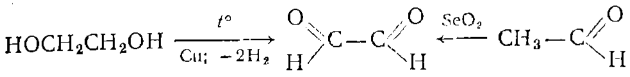
Бензиловая перегруппировка характерна для 1,2-дикетонов с арильными заместителями, в алифатическом ряду она осуществляется редко.

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Глиоксаль представляет собой жидкость желтого цвета, со своеобразным запахом, т. кип. 50,4 °C, легко растворяется в воде с образованием гидрата, в растворах постепенно полимеризуется.

Для хранения и использования в синтезах глиоксаль превращают в «бисульфитное соединение» — $C_2H_2(OH)_2(SO_3Na)_2$.

Получают глиоксаль каталитическим дегидрированием гликоля или окислением тримера ацетальдегида (паральдегида):

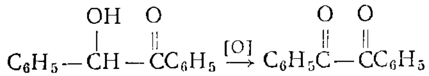


Глиоксаль используют в органическом синтезе для получения гетероциклических соединений и красителей.

Диацетил представляет собой жидкость желтого цвета со своеобразным запахом, т. кип. 88 °C. Он содержится в некоторых природных веществах и продуктах их переработки (эфирные масла, сливочное масло, сыр) и придает им аромат и вкус.

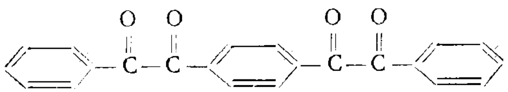
Диацетил используют в пищевой промышленности. Диоксим диацетила (диметилглиоксим) является важным аналитическим реагентом для определения никеля.

Бензил — кристаллическое вещество желтого цвета, т. пл. 95 °C. Его получают окислением бензоина:



Бензил используют в органическом синтезе для получения гетероциклических соединений. Диоксим бензила является аналитическим реагентом.

Важны аналоги бензила с двумя α-дикетонными группировками, так называемые бис-α-дикетоны, например:



1,4-бис-фенилглиоксилоилбензол

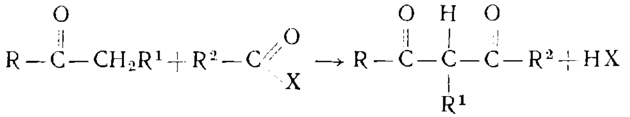
Бис-α-дикетоны при реакции с тетрааминоаренами (например 3,4,3′,4′ — тетрааминодифениловым эфиром) образуют высокомолекулярные продукты конденсации — *полифенилхиноксалины*. Это термоустойчивые полимеры, длительное время выдерживающие нагревание при 300—400 °C.

Б. 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

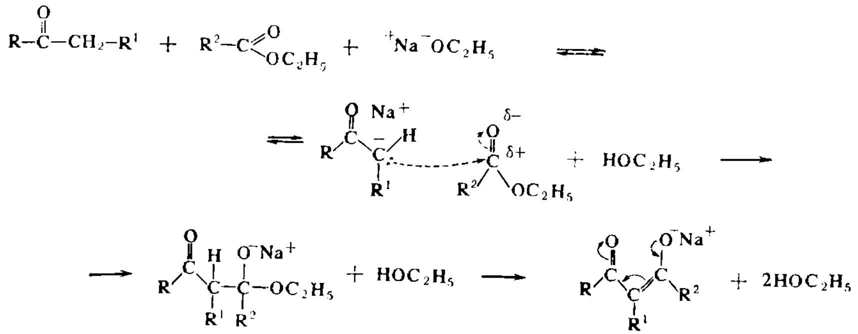
1,3-Дикарбонильные соединения обычно получают ацилированием кетонов. Для ацилирования используют ангидриды карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса или сложные эфиры карбоновых кислот в присутствии алканолятов или металлического натрия

(реакции сложноэфирной конденсации). Схема реакции проста:

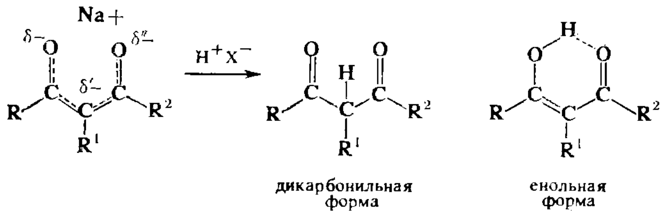


Реже используют реакции окисления 1,3-диолов или β-гидроксикетонов.

1. Сложноэфирная конденсация. При взаимодействии кетона и сложного эфира карбоновой кислоты в присутствии алканолята натрия или металлического натрия происходит ацилирование аниона кетона. Наблюдается некоторая аналогия с альдольным присоединением, однако при сложноэфирной конденсации нуклеофильный анион присоединяется к карбонильной группе сложного эфира. После присоединения следует отщепление молекулы спирта:



В результате ацилирования кетона образуется натриевая соль β-дикарбонильного соединения, представляющая собой сопряженный анион с выравненными связями:



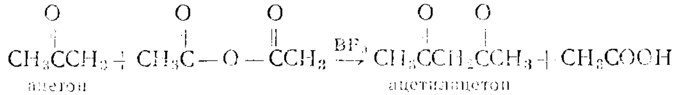
При подкислении реакционной смеси получают β-дикарбонильное соединение обычно в виде смеси таутомерных форм — дикарбонильной и енольной формы.

Реакцию сложноэфирной конденсации подробно исследовал Л. Кляйзен, поэтому ее часто называют *конденсацией Кляйзена*. Реакцией конденсации является также реакция образования сложных эфиров β-кетокарбоновых кислот при взаимодействии двух молекул сложного эфира в присутствии алканолята натрия (гл. XXXIV.Д.1). Механизм этой реакции исследовали Ф. Арндт и Б. Эйстерт (1936).

Если в реакции используют сложные эфиры муравьиной кислоты HCOOR, получаются β-оксоальдегиды.

Конденсация Кляйзена пригодна также для получения циклических β-дикетонов.

2. Ацилирование кетонов в присутствии кислот Льюиса. Дикетоны образуются при воздействии на кетоны ангидридов или галогенангидридов карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса (BF_3, $AlCl_3$):

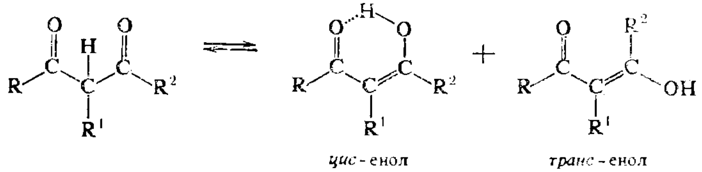


Предполагается, что ацетон вступает в реакцию в енольной форме.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

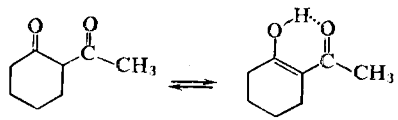
β-Дикарбонильные соединения — обычно бесцветные жидкости с приятным запахом или бесцветные кристаллические вещества. β-Дикарбонильные соединения представляют собой таутомерные системы; как в неразбавленном виде, так и в растворах в равновесии находятся несколько таутомерных форм — дикарбонильная форма и енольная форма (одна или несколько). Причины таутомерии рассмотрены ниже. У енолов и анионов может быть различное пространственное строение.

1. Пространственное строение енолов. β-Дикарбонильные соединения с открытой цепью могут образовать по меньшей мере две енольные формы — *цис*- и *транс*-:



В *цис*-форме образуется прочная внутримолекулярная водородная связь. *транс*-Енол имеет два поворотных изомера.

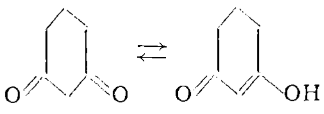
Известны соединения, образующие только *цис*-енольную форму. Они называются *цис*-фиксированными β-дикарбонильными соединениями, например:



2-ацетилциклогексанон

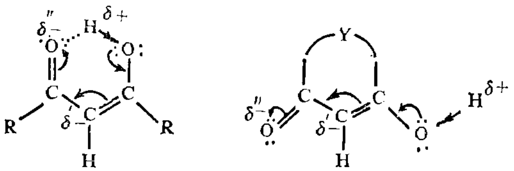
Циклические β-дикетоны с обеими карбонильными группами в цикле образуют только одну *транс*-енольную форму. Такие β-дике-

тоны называются *транс*-фиксированными β-дикетонами, например:



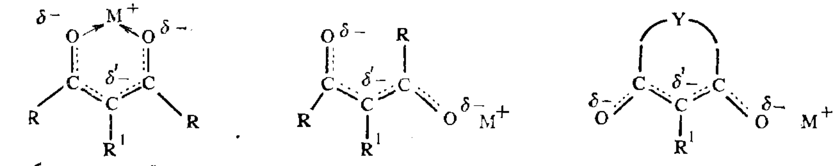
циклогексан-дион-1, 3

Как *цис*-, так и *транс*-енол представляют собой сопряженную поляризованную систему, состоящую из 4π-электронов карбонильной группы и C=C-связи и из неподеленной электронной пары атома кислорода:



В результате повышается плотность электронов на одном атоме углерода связи C=C и на атоме кислорода карбонильной группы. Повышается полярность связи O—H. В случае *цис*-енола образуется прочная внутримолекулярная водородная связь. *транс*-Енолы могут образовать только межмолекулярные водородные связи.

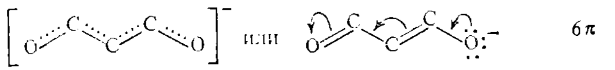
2. Пространственное строение анионов. При ионизации β-дикарбонильного соединения образуется сопряженный анион, который может существовать в нескольких пространственных структурах (конформациях). *цис*-Анион стабилизирован ионом металла, который координируется с атомами кислорода, особенно в концентрированных растворах. Степень координации зависит от типа металла (например, уменьшается в ряду Li, Na, K, Rb, Cs) и природы растворителя:



стабилизированный ионом металла *цис*-анион; преимущественная конформация аниона в разбавленном растворе; *транс*-анион из *транс*-фиксированных β-дикетонов

Анион β-дикарбонильного соединения независимо от конформации является сопряженной 6π-электронной системой с делокализованным отрицательным зарядом. Распределение плотности электронов в анионе приблизительно можно охарактеризовать расчетами по методу МОХ (рис. 98).

Плотности π-электронов q_r свидетельствуют, что на среднем атоме углерода плотность электронов значительно увеличена, так что этот



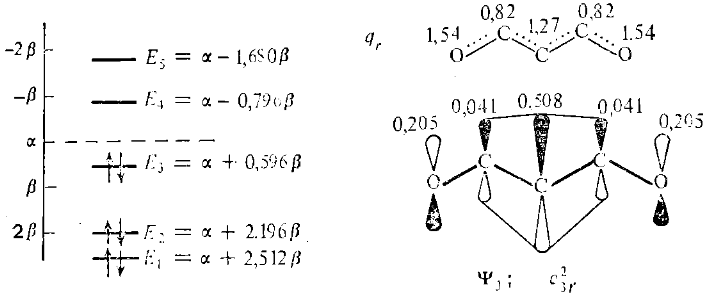


Рис. 98. Значения энергии МО, одноэлектронные плотности ВЗМО, плотность π-электронов *транс*-аниона β-дикетона

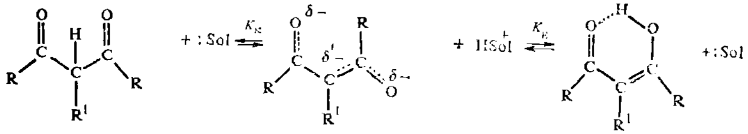
атом может быть центром электрофильной атаки. Еще более ярко это подтверждают одноэлектронные плотности в высшей занятой молекулярной орбитали (Ψ_3 на рис. 98).

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

β-Дикарбонильные соединения являются высокореакционноспособными веществами. Характерны реакции как с нуклеофильными, так и с электрофильными реагентами. Особое место занимают кислотность, енолизация и образование солей (внутренних комплексов) этих соединений. Менее характерны реакции со свободнорадикальным механизмом.

1. Кислотность и енолизация. β-Дикарбонильные соединения представляют собой кислоты. Константы кислотности в зависимости от строения соединения и растворителя меняются в широком интервале. Например, в водных растворах $pK_a \approx 4...10$.

В растворах обычно существует равновесие таутомерных форм:



CH-кислота

Дикарбонильная форма является CH-кислотой, а енольная форма — OH-кислотой, и каждая имеет свою константу ионизации: K_K и K_E соответственно (гл. XV.A.4).

Константу кислотности таутомерной смеси K_{KE} можно определить экспериментально. Чтобы оценить K_K и K_E, необходимо знать соотношение таутомерных форм, т. е. константу таутомерного равновесия K_T (K_T=[E]/[K], где [E] и [K] — концентрации таутомер-

ных форм):

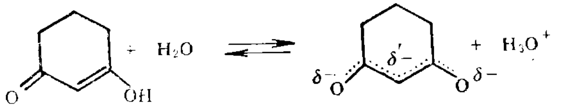
$$K_T = \frac{K_K}{K_E}; \quad K_K = K_{KE}\,(K_T + 1).$$

Так, например, для ацетилацетона в водном растворе $K_T = 0{,}2$ (около 16,5% енола), $pK_K = 8{,}9$, а $pK_E = 8{,}2$.

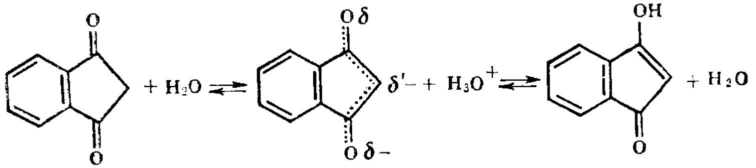
В таутомерной смеси всегда преобладает форма, имеющая меньшую кислотность. В случае ацетилацетона это дикетоформа.

При изменении растворителя меняются также константы кислотности таутомерных форм. Константы кислотности СН-кислот и ОН-кислот меняются в разной степени (различные сольватационные эффекты), поэтому при переходе от одного растворителя к другому меняется соотношение таутомерных форм. Например, в водном растворе для ацетилацетона $K_T = 0{,}2$, а в растворе метанола $K_T = 2{,}6$ (72% енола).

На кислотность и енолизацию сильно влияет строение соединения. Кислотность больше у циклических *транс*-фиксированных β-дикетонов. Шестичленные циклические соединения обычно больше енолизированы, чем пятичленные, например циклогександионы-1,3 по сравнению с индандионами-1,3:



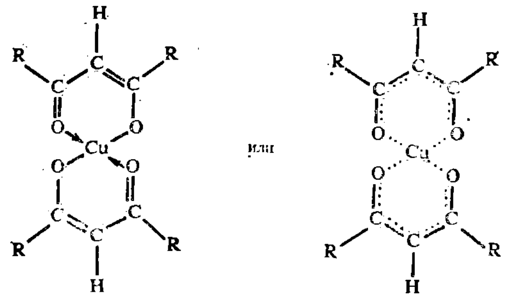
~100% енола $\qquad pK_E = 5{,}3$



$pK_K = 7{,}4$ $\qquad pK_E = 5{,}6$ $\quad$ 2% енола

2. Образование солей и комплексов. β-Дикарбонильные соединения в *цис*-енольной форме образуют соли, в которых ион металла может быть координирован с обоими атомами кислорода. Особенно характерны соли тяжелых металлов, которые в растворах практически не диссоциируют. Ион металла связан во внутреннем комплексе. Внутрикомплексные соединения часто называют *хелатами*. Хелаты в воде не растворяются, но растворимы в органических растворителях (хлороформе, бензоле).

Как свидетельствует рентгеноструктурный анализ, в хелатах атом металла расположен симметрично по отношению к атомам кислорода. Возможны два способа изображения структуры хелата:

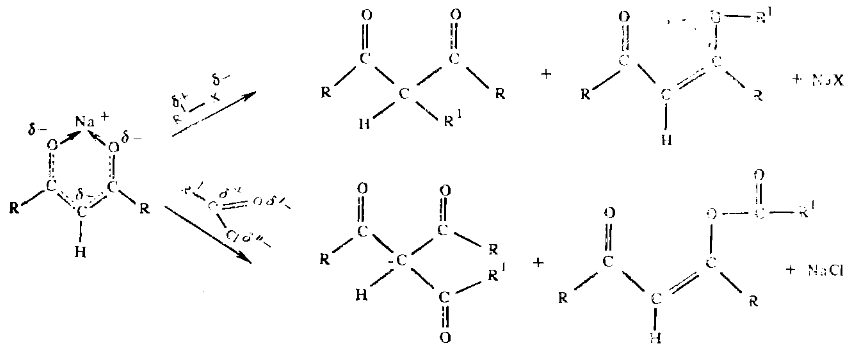


В первой структуре показано образование двух внутримолекулярных донорно-акцепторных связей =Ö:→Cu. Вторая структура изображает молекулу с выравненными связями.

3. Взаимодействие с электрофильными реагентами. Реагирует енольная форма или анион (ионная пара), иногда хелаты металлов. Реакции β-дикарбонильных соединений с электрофильными реагентами так же многочисленны, как реакции фенолов. Важны реакции алкилирования, ацилирования, конденсации с альдегидами, нитрозирования, нитрования, азосочетания, сульфирования, галогенирования.

Как енол, так и анион являются амбидентными частицами, т. е. имеют несколько реакционных центров. Местом атаки электрофильного реагента могут быть кислородные атомы или углеродный атом между карбонильными группами (так называемая активная метиленовая группа).

Взаимодействие с С-электрофилами включает реакции алкилирования, ацилирования, конденсации с альдегидами и кетонами. В эти реакции обычно вступает анион β-дикарбонильного соединения:

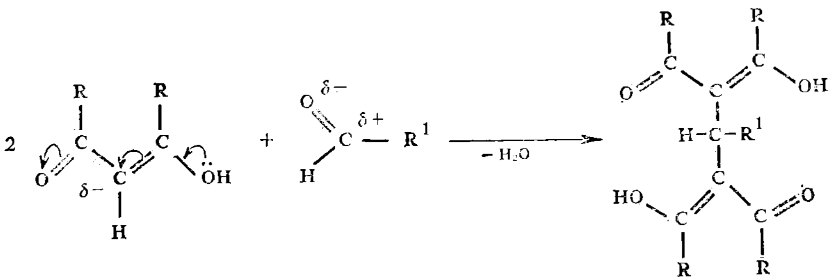


В общем случае получается смесь продуктов С- и О-алкилирования или С- и О-ацилирования. В случае β-дикарбонильных соединений, образующих *цис*-енольную форму, преимущественно образуются С-

продукты, так как атомы кислорода значительно блокированы ионом металла (ср. гл. XXXIV.Д.2).

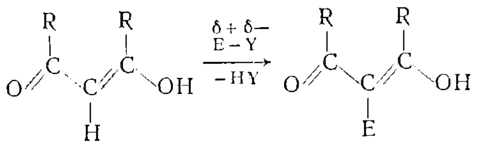
В случае *транс*-фиксированных β-дикетонов направление реакций алкилирования и ацилирования в значительной степени зависит от строения соединения, что определяет распределение электронной плотности в анионе, и от типа растворителя и концентрации реагентов.

В реакции с альдегидами обычно образуются бис-продукты:



Реакции такого типа используются для аналитического определения альдегидов и для получения производных пиридина XXXVIII.А.2.

Взаимодействие с различными электрофильными реагентами (нитрозирование, нитрование, азосочетание, сульфирование, галогенирование) может быть изображено одной общей схемой:



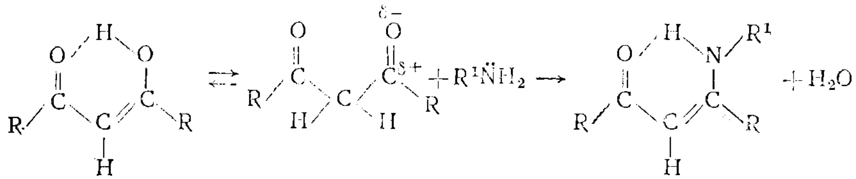
(E=NO, NO_2, ArN_2, SO_3H, Cl, Br, I).

4. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. β-Дикарбонильные соединения при взаимодействии с сильными нуклеофильными и основными реагентами образуют анион. Во многих случаях анион находится в равновесии с недиссоциированными формами (енолом, дикарбонильной формой). Поэтому часто становятся возможными дальнейшие реакции, в которых центром атаки нуклеофильного реагента становится углеродный атом карбонильной группы. Слабонуклеофильные и слабоосновные реагенты (вода, спирты, тиолы) взаимодействуют с β-дикарбонильными соединениями только в присутствии кислого катализатора.

Важными являются реакции с N-нуклеофилами: аммиаком, аминами, гидроксиламином, гидразином и его производными — и с О-нуклеофилами: получение ацеталей, гидролитическое расщепление.

а) Взаимодействие с N-нуклеофилами включает реакции с аммиаком и его производными RNH_2. В этой реакции

образуются енаминоны (β-аминовинилкарбонильные соединения):

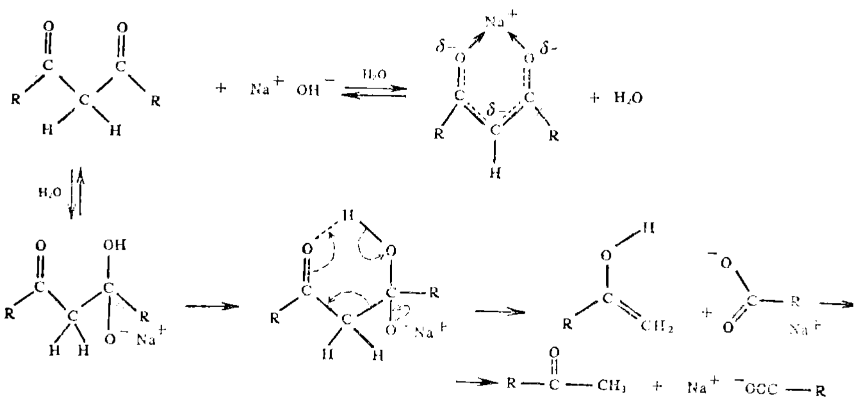


Это пример для *цис*-енолобразующего β-дикарбонильного соединения. Здесь в енаминоне образуется прочная внутримолекулярная водородная связь. Активной формой, реагирующей с R^1NH_2, по-видимому, является дикарбонильная форма. В приведенной схеме не указаны все стадии этой реакции.

В случае реакций с гидроксиламином, гидразинами, амидинами образуются гетероциклические соединения (изоксазолы, пиразолы, пиримидины). Более подробно эти реакции описаны в гетероциклических соединениях.

б) Взаимодействие с О-нуклеофилами включает реакции гидролитического расщепления и образования ацеталей, в отдельных случаях — образование енольных эфиров.

В водных растворах в присутствии щелочи или кислоты и при нагревании β-дикарбонильные соединения расщепляются по связи С—С и образуют кетон и карбоновую кислоту. По-видимому, помимо образования аниона происходит присоединение гидроксильной группы к карбонильной, а затем следует разрыв связи С—С, чему способствуют индуктивный эффект и эффект сопряжения расположенной рядом карбонильной группы:



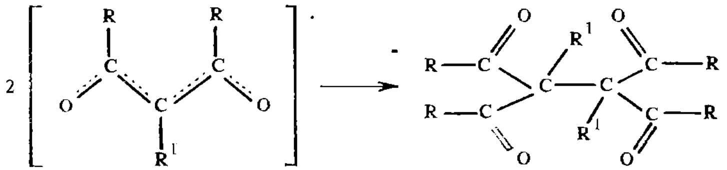
Предполагается, что происходит расщепление связи С—С в циклическом комплексе и образуется кетон в енольной форме. Следует обратить внимание на то, что эта реакция является обратной реакции получению β-дикарбонильного соединения (ретроальдольный распад).

5. Гомолитические реакции. β-Дикарбонильные соединения способны образовывать в некоторой степени стабилизированные в ре-

зультате делокализации неспаренного электрона свободные радикалы.

Такие радикалы возникают при взаимодействии β-дикарбонильных соединений с активными свободными радикалами или при окислении анионов.

Свободные радикалы β-дикарбонильных соединений немедленно вступают в дальнейшие реакции, например присоединяются к алкенам, алкадиенам, алкинам или димеризуются:



Особое место занимают 2-арилиндандионы-1,3, которые образуют наиболее стабильные в этом ряду соединений свободные радикалы.

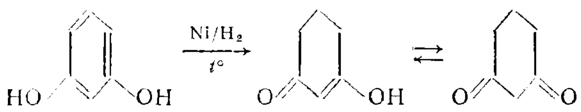
4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Ацетилацетон представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом, умеренно растворяется в воде (до 15%). Ацетилацетон в неразбавленном виде является смесью таутомерных форм с содержанием около 20% енольной формы.

В промышленности ацетилацетон получают ацилированием ацетона ацетилхлоридом или ацетангидридом в присутствии BF_3. Его используют в аналитической химии для определения некоторых ионов металлов и как исходное в органическом синтезе, особенно для получения гетероциклических соединений. Хелаты ацетилацетона с Fe, Co, Ni, Cr и другими металлами используют в качестве катализаторов различных реакций.

Циклогександионы-1,3 — бесцветные кристаллические вещества, умеренно растворимые в воде.

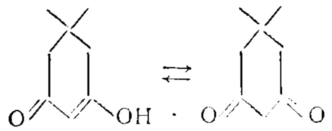
Циклогександион-1,3 (дигидрорезорцин) — вещество с т. пл. 105—106 °С — получают каталитическим гидрированием резорцина:



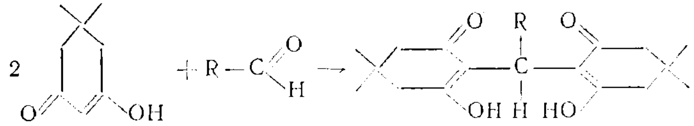
Его применяют в органическом синтезе.

5,5-Диметилциклогександион-1,3 (димедон) — вещество с т. пл. 147 °С — получают из окиси мезитила и малонового эфира в присутствии этоксида натрия. В этой реакции происходит присоединение аниона малонового эфира к двойной связи ненасыщенного кетона и затем следует внутримолекулярная сложноэфирная кон-

денсация с образованием системы циклогександиона-1,3:

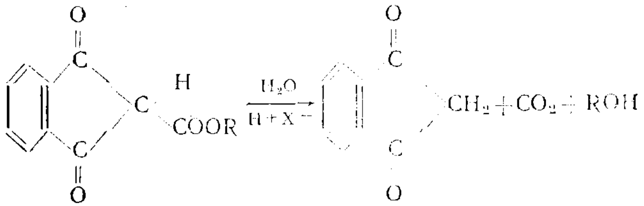


Димедон используется в аналитической химии для идентификации альдегидов, так как альдегиды с димедоном дают продукты конденсации — кристаллические вещества с четкими точками плавления:

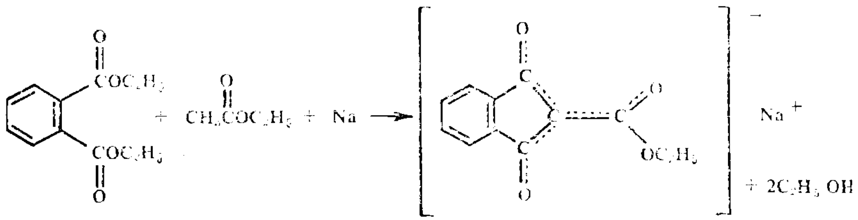


Некоторые производные циклогександионов-1,3 (оксимы 2-ацилпроизводных, 2-арилпроизводные) обладают биологической активностью и рекомендуются для борьбы с сорняками и вредными насекомыми в сельском хозяйстве.

Индандион-1,3 представляет собой бесцветное или желтоватое кристаллическое вещество с т. пл. 129—130 °С, малорастворимое в воде. В кристаллическом состоянии существует в дикетоформе. Получают индандион-1,3 гидролизом и декарбоксилированием 2-алкоксикарбонилиндандиона-1,3:

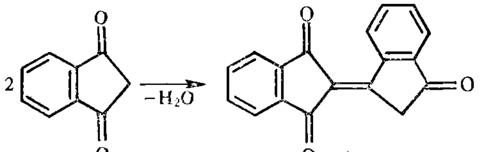


Натриевая соль 2-этоксикарбонилиндандиона-1,3 получается в сложноэфирной конденсации из диэтилового эфира фталевой кислоты и этилацетата в присутствии металлического натрия:



Индандион является высокореакционноспособным соединением. Для его аниона характерна высокая С-нуклеофильность.

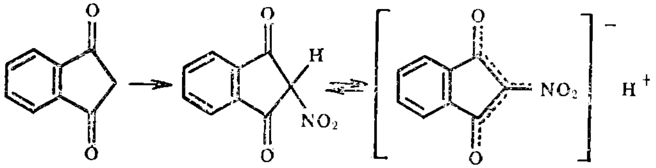
Очень легко происходит самоконденсация индандиона с образованием *биндона*:



биндон

Биндон является специфическим реагентом на первичные амины (при нагревании реакционной смеси появляется синее окрашивание).

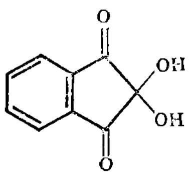
Индандион легко нитруется и образует сильную кислоту 2-нитроиндандион-1,3 ($pK_a \approx -2$):



С аминами он образует малорастворимые соли.

Ряд производных индандиона имеет практическое значение.

При окислении некоторых производных индандиона получают 2,2-дигидроксииндандион-1,3 — *нингидрин*.



Это соединение при реакции с α-аминокислотами дает синее окрашивание, поэтому нингидрин широко применяется для определения α-аминокислот (гл. XXXIV.B.2).

2-Арилиндандионы-1,3 и их производные применяются в медицине как антикоагулянты крови, например *фенилин* (2-фенилиндандион-1,3) и *омефин* (2-фенил-2-гидроксиметилиндандион-1,3). Особенно сильные антикоагулирующие свойства имеют некоторые 2-ацилиндандионы-1,3, например 2-дифенилацетилиндандион-1,3. Эти соединения применяют для борьбы с вредными грызунами (родентициды).

На основе производных индандиона синтезированы лекарственные средства, действующие на центральную нервную систему, имеющие антиаллергическое и противовоспалительное действие.

Большая заслуга в развитии химии индандиона принадлежит Г. Я. Ванагу.

Б. 1,4-ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Синтез 1,4-дикарбонильных соединений довольно сложен. В принципе их можно получить окислением 1,4-диолов

$$\underset{OH}{RCH}CH_2CH_2\underset{OH}{CHR} \xrightarrow{[O]} \underset{O}{\overset{}{RC}}CH_2CH_2\underset{O}{CR}$$

но и сами 1,4-диолы малодоступны. Поэтому разработано много специальных методов, применяемых для отдельных соединений. Например, самое простое 1,4-дикарбонильное соединение, янтарный альдегид, может быть получено из дихлорангидрида янтарной кислоты:

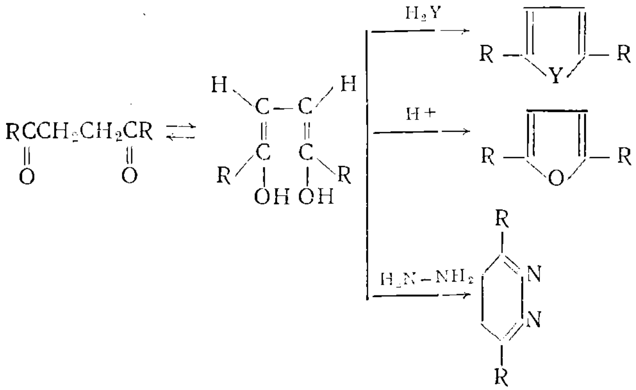
$$\underset{Cl}{\overset{O}{C}}CH_2CH_2\underset{Cl}{\overset{O}{C}} \xrightarrow{H_2/Pd} \underset{H}{\overset{O}{C}}CH_2CH_2\underset{H}{\overset{O}{C}}$$

1,4-Дикетоны получают димеризацией β-дикарбонильных соединений или алкилированием солей β-дикарбонильных соединений α-галогенкетонами.

2. Физические и химические свойства. Важнейшие представители. 1,4-Дикарбонильные соединения обычно представляют собой бесцветные ароматные жидкости. Соединения в небольшой степени енолизированы, возможно образование диенола:

$$\underset{O}{\overset{}{RC}}CH_2CH_2\underset{O}{CR} \rightleftarrows \underset{OH}{RC}{=}CHCH_2\underset{O}{CR} \rightleftarrows \underset{OH}{RC}{=}CH{-}CH{=}\underset{OH}{CR}$$

Для 1,4-дикарбонильных соединений характерны все реакции карбонильных соединений. При взаимодействии с нуклеофильными реагентами образуются гетероциклические соединения:



Y = NH, S

Глава XXIX

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДРУГИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

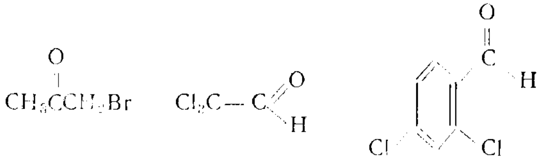
В зависимости от введенной функции карбонильные соединения подразделяются на:

а) галогенкарбонильные соединения,
б) моногидрокси- и дигидроксикарбонильные соединения,
в) полигидроксикарбонильные соединения (углеводы),
г) сульфокислоты карбонильных соединений,

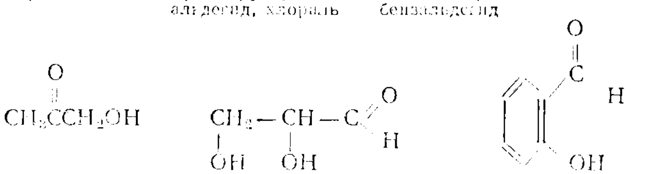
д) нитрозо- и нитрокарбонильные соединения,
е) аминокарбонильные соединения,
ж) диазокарбонильные соединения.

В каждой из этих групп существует еще более подробное деление: в зависимости от числа функциональных групп, их расположения относительно карбонильной группы (α-, β-, γ-, δ-) и от типа углеводорода.

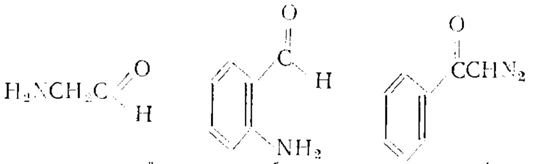
Названия этих соединений образуют, используя номенклатуру карбонильных соединений, присутствие других функциональных групп обозначают исходя из общих правил. Для некоторых соединений сохраняются исторические названия. Например:



бромацетон; трихлоруксусный альдегид, хлораль; 2,4-дихлорбензальдегид



гидроксиацетон; 2,3-дигидроксипропаналь, глицериновый альдегид; *о*-гидроксибензальдегид, салициловый альдегид



аминоуксусный альдегид; *о*-аминобензальдегид; диазоацетофенон

Углеводы имеют специальную номенклатуру.

А. ГАЛОГЕНКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В ряду алифатических соединений и алкиларенов наиболее изученными являются α-галогенкарбонильные соединения. Другие галогенкарбонильные соединения здесь не рассматриваются.

1. Методы получения. Для получения α-галогенкарбонильных соединений главным образом используют прямое галогенирование карбонильных соединений, реже — окисление галогеналканолов:

$$RCH_2-C(=O)R^1 \xrightarrow{X_2} R-CH(X)-C(=O)R^1 \xrightarrow{X_2} R-CX_2-C(=O)R^1 \quad (X = Cl,\ Br)$$

Реакция галогенирования обычно проходит через енольную форму (гл. XXVII.А.3).

2. Физические свойства и строение. α-Галогенкарбонильные соединения являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами с острым запахом, пары их сильно раздражают слизистую оболочку глаза, вызывая слезотечение (лакриматоры). Если у одного углеродного атома находятся два или три атома галогена, лакриматорные свойства исчезают.

Молекула α-галогенкарбонильного соединения содержит две полярные группировки — связи C=O и C—X, где X — галоген. Взаимное влияние этих групп увеличивает электрофильность углеродного атома как карбонильной группы, так и связи C—X. Увеличивается также полярность близлежащих связей C—H.

3. Химические свойства. Для α-галогенкарбонильных соединений характерны реакции как галогеналканов, так и карбонильных соединений. Наблюдаются также некоторые специфические реакции, особенно для полигалогенкарбонильных соединений.

Легко проходят реакции нуклеофильного замещения атома галогена в α-моногалогенкарбонильных соединениях. Так можно получить α-гидроксикарбонильные соединения, α-аминокарбонильные соединения и др.:

$$R-CH(X)-C(=O)R^1 + :NuH \longrightarrow R-CH(\overset{+}{N}uH)-C(=O)R^1\ X^- \rightleftarrows R-CH(:Nu)-C(=O)R^1 + H^+X^-$$

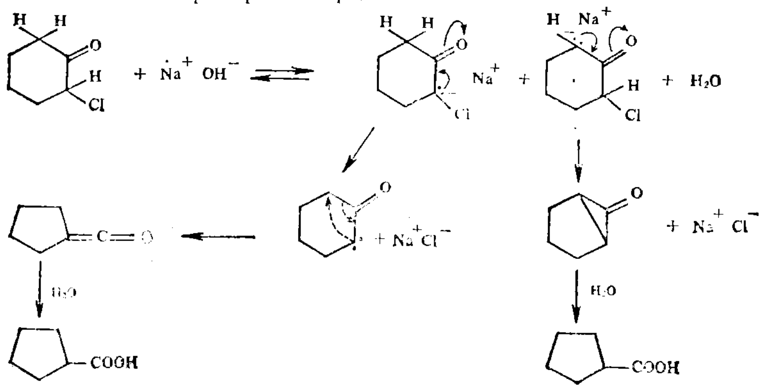
($:NuH = :\ddot{O}H_2$, $:NHR^2_2$ и др.).

Однако при действии сильных оснований (NaOH, NaOR и др.) происходит своеобразная реакция перегруппировки:

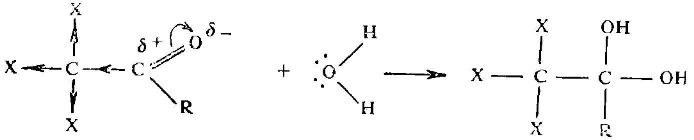
$$X-CH_2-C(=O)R + 2Na^+OH^- \longrightarrow R-CH_2-C(=O)O^-Na^+ + Na^+X^- + H_2O$$

При этом из галогенкетонов получаются соли карбоновых кислот. Впервые такую реакцию наблюдал А. Е. Фаворский (1895), поэтому она называется *перегруппировкой Фаворского*.

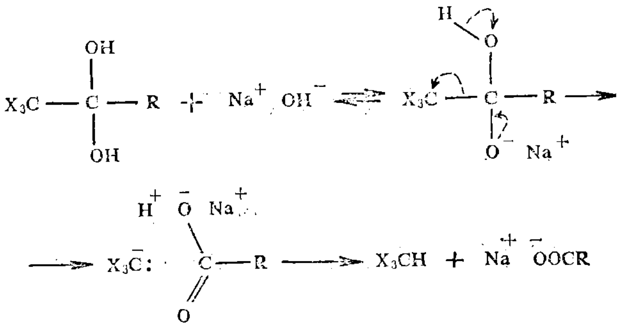
Механизм перегруппировки Фаворского окончательно не выяснен. Обсуждаются механизмы через ацилкарбены и через циклопропаноны. Это можно показать на примере 2-хлорциклогексанона:



Карбонильная группа дает обычные реакции, если им не мешают реакции по связи С—галоген. В полигалогенкарбонильных соединениях карбонильная группа обладает большой электрофильностью и способна присоединять воду с образованием устойчивых гидратов:



В щелочной среде легко происходит гидролитическое расщепление связи С—С и образуются тригалогенметаны (галоформы):



Механизм этого «галоформного» расщепления, по-видимому, подобен расщеплению β-дикарбонильных соединений.

4. Важнейшие представители. *Хлораль* (Cl_3CCHO) — бесцветная жидкость с острым запахом, т. кип. 97,7 °С. Его получают хлорированием этилового спирта:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cl_2} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{Cl_2} Cl_3C-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

Хлораль очень легко присоединяет воду, образуя *хлоральгидрат* $Cl_3CCH(OH)_2$ — бесцветные кристаллы со своеобразным запахом, т. пл. 51,7 °С. При нагревании выше 100 °С диссоциирует на хлораль и воду.

Хлоральгидрат является промежуточным продуктом в производстве хлороформа:

$$Cl_3CCH(OH)_2 + M^+OH^- \longrightarrow Cl_3CH + HCOO^-M^+ + H_2O$$

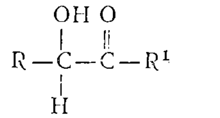
Хлоральгидрат используется также для получения биологически активных соединений.

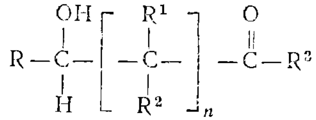
Бромацетофенон ($C_6H_5COCH_2Br$) — бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом, т. пл. 51 °С, являющееся сильным лакриматором. Его получают бромированием ацетофенона.

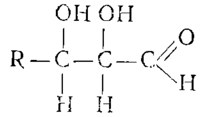
В органическом синтезе бромацетофенон используют для введения в органические соединения группы $C_6H_5COCH_2$ (фенацильной группы).

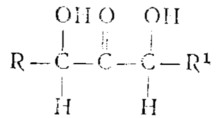
Б. МОНОГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫЕ И ДИГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

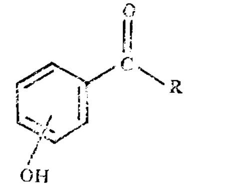
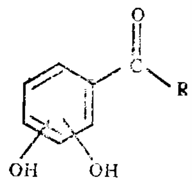
В этой группе рассмотрены следующие соединения:

а) α-гидроксикарбонильные 

б) β-, γ-, δ-гидроксикарбонильные  ($n = 1, 2, 3$)

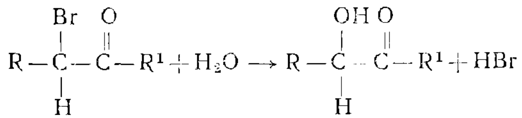
в) дигидроксикарбонильные 



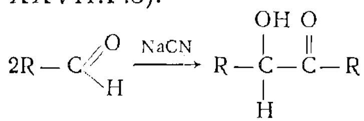
г) фенолкарбонильные  

1. α-ГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Общим методом получения гидроксикарбонильных соединений является гидролиз α-галогенкарбонильных соединений:

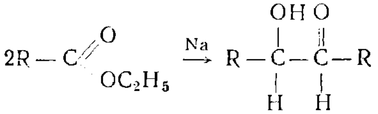


α-Гидроксикарбонильные соединения образуются из неенолизирующихся альдегидов в реакции типа бензоиновой конденсации (гл. XXVII.Г.3):

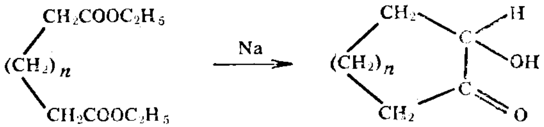


Сложные эфиры карбоновых кислот в присутствии металлического натрия своеобразно димеризуются и образуют α-гидроксикарбонильные соединения. Реакция называется *ацилоиновой конденса-*

цией, так как α-гидроксикетоны иногда называют ацилоинами:



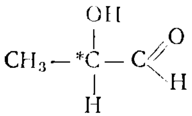
Таким путем можно получить также циклические ацилоины ($n=1$, 2, 3. . .):



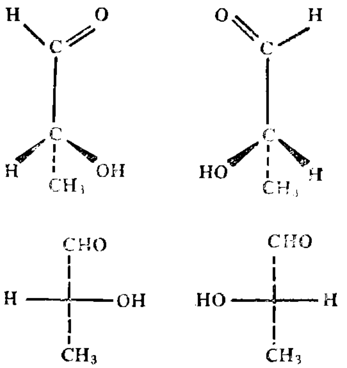
Механизм ацилоиновой конденсации рассмотрен в гл. XXXIII.В.3.

2. Физические свойства, пространственная изомерия. α-Гидроксикарбонильные соединения — бесцветные или слегка желтоватые жидкости с приятным запахом или кристаллические вещества (бензоины).

Молекулы гидроксикарбонильных соединений имеют асимметрический атом углерода (кроме R=H), их молекулы хиральны. Самая простая хиральная молекула в этом ряду соединений — молекула α-гидроксипропионового альдегида:



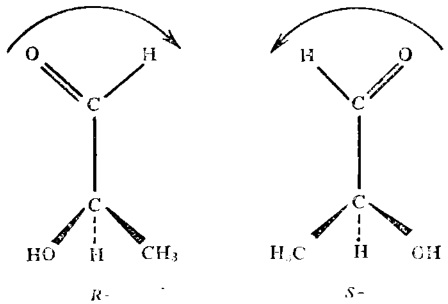
Существует два энантиомера (зеркальные или оптические изомеры), которые можно изобразить обычными структурными формулами или проекционными формулами Э. Фишера:



R - α -гидроксипро - пионовый альдегид   *S* - α -гидроксипро - пионовый альдегид

Абсолютную конфигурацию энантиомеров обозначают при помощи *R*,*S*-номенклатуры (гл. VII.3). Заместители при асимметрическом атоме углерода α-гидроксипропионового альдегида в порядке

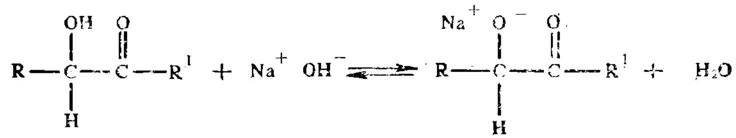
убывающего старшинства располагаются в следующий ряд: OH, $C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$, CH_3, H. При рассмотрении молекулы в направлении связи C—H расположение заместителей OH, CHO, CH_3 соответствует направлению движения часовой стрелки для энантиомера, изображенного слева,— это *R*-конфигурация. Второй энантиомер соответствует *S*-конфигурации:

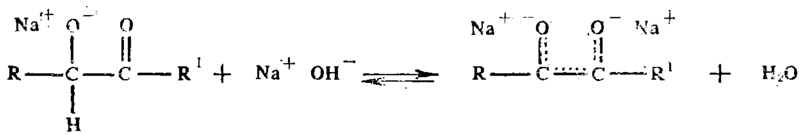


На проекционных формулах Фишера *R*-конфигурация соответствует расположению OH-группы справа, а *S*-конфигурация — слева.

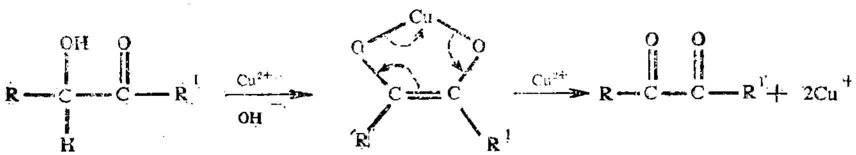
3. Химические свойства. α-Гидроксикарбонильные соединения обладают свойствами, характерными для спиртов и карбонильных соединений. OH-Кислотность этих соединений выше, чем обычных спиртов, вследствие индуктивного влияния карбонильной группы.

В присутствии сильных оснований возможно образование дианиона за счет ионизации связи C—H:



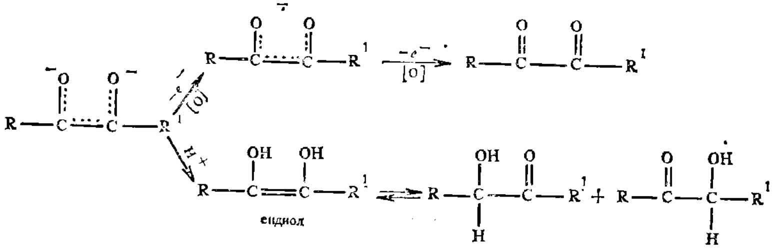


Образованием такого дианиона (ендиолят-иона) объясняется легкое окисление α-гидроксикарбонильных соединений в щелочной среде. Например, очень легко идет реакция Фелинга (гл. XXVII. А.3.д), где окислителем выступает ион меди:



Конечным продуктом окисления является α-дикарбонильное соединение. Другими окислителями можно уловить промежуточный продукт окисления — анион-радикал.

При подкислении сильнощелочных растворов α-гидроксикарбонильных соединений образуется ендиол, который превращается в смесь двух изомерных α-гидроксикарбонильных соединений (если $R \neq R^1$):



Ендиол и α-гидроксикарбонильное соединение являются двумя таутомерными формами, так же как енол и карбонильное соединение. Поэтому возможна изомеризация одного α-гидроксикарбонильного соединения в другое, особенно в присутствии оснований. Эти превращения важны в химии углеводов.

2. β-, γ-, δ-ГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. β-Гидроксикарбонильные соединения обычно получают методом альдольного присоединения. γ- и δ-Гидроксикарбонильные соединения могут быть получены селективным окислением диолов или другими методами.

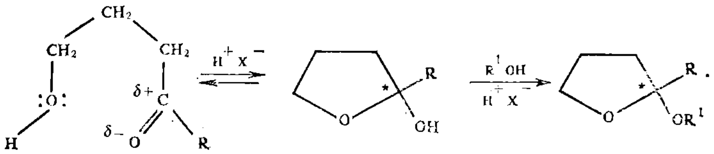
$$R-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\left[-\overset{R^1}{\underset{R^2}{C}}-\right]_n-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-R^3 \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\left[-\overset{R^1}{\underset{R^2}{C}}-\right]_n-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-R^3$$

2. Физические и химические свойства. β-, γ-, δ-Гидроксикарбонильные соединения обычно представляют собой бесцветные жидкости с приятным запахом. Обладают химическими свойствами как алканолов, так и карбонильных соединений. Одновременное присутствие в молекуле гидроксильной и карбонильной групп придает им некоторые специфические свойства.

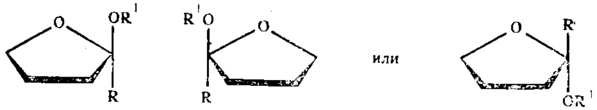
β-Гидроксикарбонильные соединения легко отщепляют воду и образуют α, β-ненасыщенные карбонильные соединения (гл. XXVII. Б.1).

γ- и δ-Гидроксикарбонильные соединения легко образуют продукты внутримолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с карбонильной — циклические полуацетали. Эти соединения могут существовать в форме с открытой цепью и в циклической полуацетальной форме. Такое явление называется *кольчато-цепной изомерией*. В отдельных случаях наблюдается равновесие между циклическими и открытыми формами.

Циклические полуацетали в присутствии спиртов в кислой среде легко образуют ацетали:

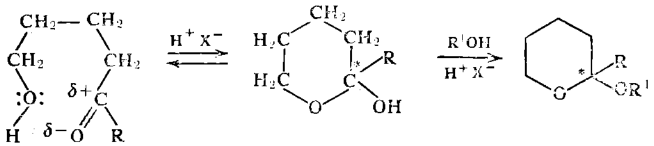


γ-Гидроксикарбонильные соединения образуют производные тетрагидрофурана. При образовании цикла наблюдается существенная особенность: в молекуле появляется асимметрический атом углерода, молекулы 2-алкил-2-гидрокси(алкокси)тетрагидрофурана являются хиральными и существуют в виде двух энантиомеров (зеркальных, или оптических, изомеров):

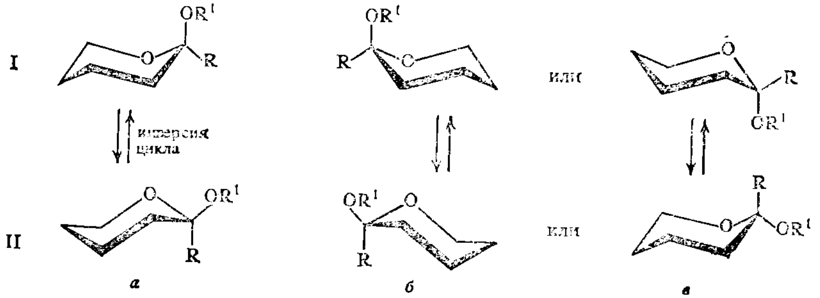


Молекулы производных тетрагидрофурана нарисованы с плоским циклом. Следует напомнить, что это не вполне точное изображение, так как пятичленные насыщенные циклы немного изогнуты (гл. V.B.2).

δ-Гидроксикарбонильные соединения образуют цикл тетрагидропирана, точнее производные 2-гидрокситетрагидропирана и 2-алкокситетрагидропирана, в которых появляется асимметрический атом углерода. Молекулы 2-алкил-2-гидрокси(алкокси)тетрагидропирана являются хиральными:



Молекулы тетрагидропирана существуют в форме кресла, при этом возможны два конформера с группой OR^1 в аксиальном или экваториальном положениях:



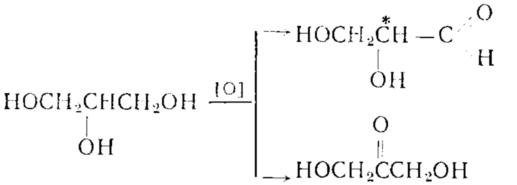
У производного тетрагидропирана с асимметрическим атомом углерода может быть два зеркальных изомера (энантиомера): *а* и *б*.

Каждый из них может существовать в двух конформациях: I и II. Если энантиомер *б* повернуть на 180° вокруг оси, перпендикулярной листу бумаги, получается изображение молекулы *в*. Это помогает лучше сравнить *а*I с *в*II и *а*II с *в*I (видно изменение положения OR^1 и R в пространстве).

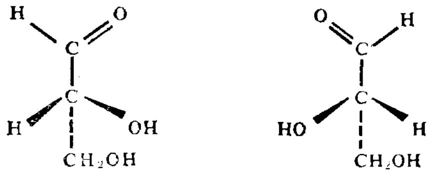
Кольчато-цепные превращения и пространственная изомерия циклических форм имеют исключительное значение в химии углеводов.

3. ДИГИДРОКСИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Дигидроксикарбонильные соединения образуются при мягком окислении триолов. Например, при окислении глицерина получаются глицериновый альдегид и 1,3-дигидроксиацетон:



2. Физические и химические свойства. Глицериновый альдегид — бесцветное сиропообразное вещество со сладким вкусом, легко растворяется в воде. Молекула глицеринового альдегида содержит асимметрический атом углерода и является хиральной. Известны два энантиомера глицеринового альдегида, они оптически активны. Один из них, (+)-изомер, вращает плоскость поляризации света вправо, а другой, (—)-изомер, влево. Правовращающий изомер обозначают буквой *D*, а левовращающий — *L*. Установлена абсолютная конфигурация *D*- и *L*-изомеров глицеринового альдегида:



D (+)-изомер *L* (–)-изомер

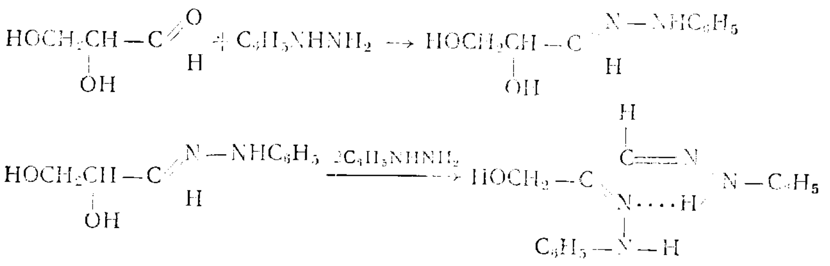


проекционные формулы Фишера

Конфигурации *D*- и *L*-изомеров глицеринового альдегида используются для классификации других хиральных соединений (углеводов, α-гидроксикарбоновых кислот, α-аминокарбоновых кислот), т. е. их отнесения к *D*- или *L*-ряду. Принадлежность к *D*- или *L*-ряду в общем случае определяется не направлением вращения плоскости поляризации света соединением, а совпадением пространственного расположения заместителей у асимметрического углеродного атома рассматриваемого соединения с расположением заместителей в *D*- или *L*-изомере глицеринового альдегида.

Применение *R*,*S*-номенклатуры к энантиомерам глицеринового альдегида показывает, что *D*-изомер соответствует *R*-конфигурации. Так, при рассмотрении молекулы *D*-изомера в направлении связи С—Н видим расположение заместителей в ряду OH, CHO, CH_2OH в направлении движения часовой стрелки.

Для глицеринового альдегида характерны свойства альдегидов и 1,2-гликолей. Специфически протекает реакция с фенилгидразином. В мягких условиях может быть получен обычный фенилгидразон, который при нагревании с избытком фенилгидразина превращается в бис-фенилгидразон кетоальдегида — *озазон*:



озазон глицеринового альдегида

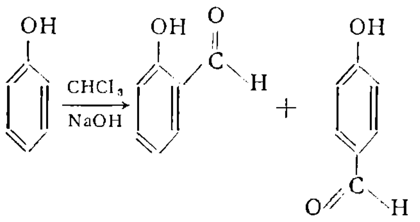
В этой реакции одна молекула фенилгидразина выступает в качестве окислителя.

При взаимодействии 1,3-дигидроксиацетона с фенилгидразином образуется тот же самый озазон, что и в случае глицеринового альдегида. Образование озазонов имеет важное значение в химии углеводов.

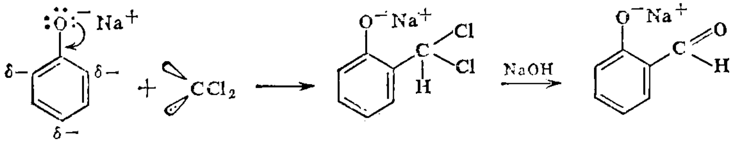
4. ФЕНОЛКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Фенолкарбонильные соединения образуются в реакциях прямого ацилирования фенолов.

Для получения фенолальдегидов применяются специальные реакции формилирования. Первый метод формилирования фенола — взаимодействие фенола с хлороформом в щелочной среде, был разработан К. Реймером и Ф. Тиманом (1875):

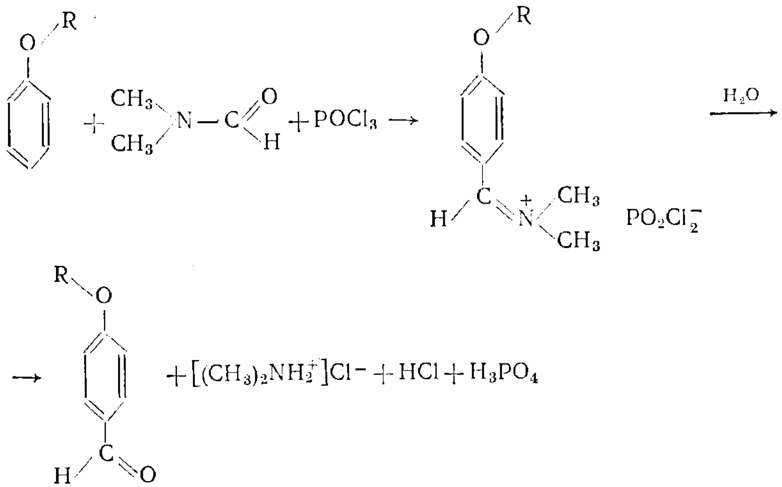


Предполагается, что формилирующим реагентом в этой реакции является дихлоркарбен, который возникает из хлороформа и щелочи:

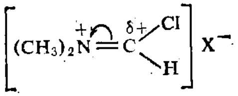


В реакции образуется смесь *о*- и *п*-изомеров.

Другим формилирующим реагентом является диметиламид муравьиной кислоты (диметилформамид) в присутствии кислот Льюиса, главным образом $POCl_3$, $SOCl_2$ (А. Вильсмайер, А. Хаак, 1927):



В этой реакции преимущественно получаются *п*-изомеры. Формилируются как фенолы, так и их эфиры. Формилирующим реагентом в этой реакции является катион, который образуется из

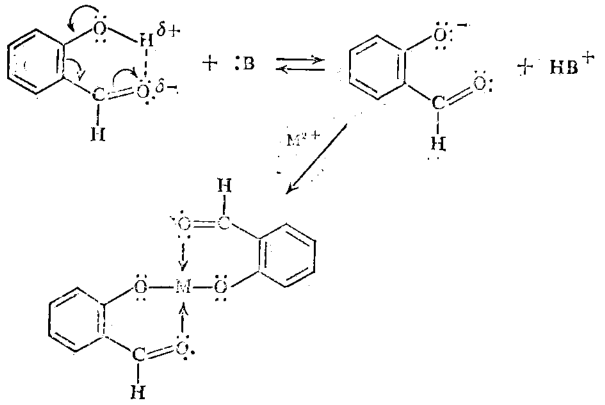


диметилформамида и $POCl_3$ ($SOCl_2$) (гл. XXXIII.Д.3).

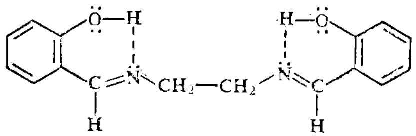
Аналогично проводят формилирование арендиолов или их эфиров с целью получения дигидроксибензальдегидов и их производных.

2. Физические и химические свойства. Фенолкарбонильные соединения представляют собой бесцветные жидкости или кристаллические вещества с ароматным запахом. Наибольшее практическое значение имеют *о*- и *п*-гидроксибензальдегиды.

о-Гидроксибензальдегид (салициловый альдегид) обладает сильной внутримолекулярной водородной связью. В этом отношении он подобен β-дикарбонильным соединениям. Он образует соли, с ионами тяжелых металлов — нерастворимые в воде внутренние комплексы (хелаты), с ионом Fe^{3+} дает характерную красно-фиолетовую окраску:

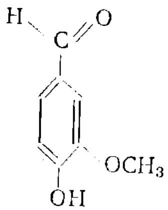


Стабильные внутренние комплексы образуются также в случае иминов салицилового альдегида, например производных этилендиамина:



3. Важнейшие представители. *Салициловый альдегид* — бесцветная жидкость с приятным запахом горького миндаля; т. пл. —7 °С, т. кип. 197 °С. Содержится в эфирных маслах некоторых растений. Синтетически его получают из фенола.

Особое значение салициловый альдегид и его имины имеют в аналитической химии. Его применяют также в парфюмерной промышленности и в органическом синтезе.



Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) является бесцветным кристаллическим веществом с запахом ванили; т. пл. 81—83 °С. Содержится в виде гликозида в плодах ванили. Синтетически получают формилированием гваякола.

Используют в пищевой и парфюмерной промышленности.

В. УГЛЕВОДЫ

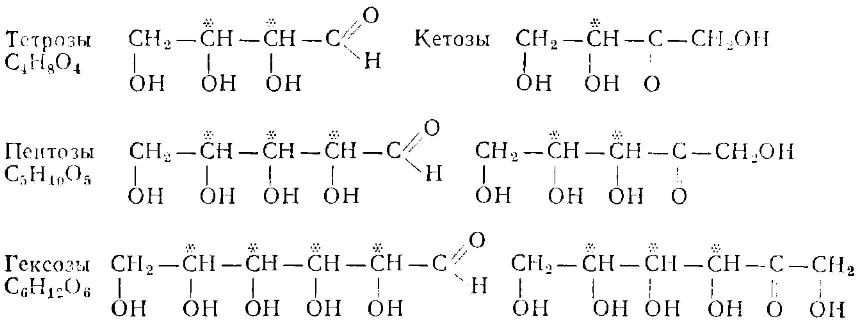
Углеводы широко распространены в животном и растительном мире, они играют исключительную роль во многих жизненных процессах. Углеводы составляют 80% от сухой массы растений и 2% от сухой массы животных организмов. Они являются одним из главных пищевых продуктов и служат исходным веществом для промышленного производства искусственного волокна, взрывчатых веществ, бумаги и этилового спирта.

Название «углеводы» этим природным веществам предложил в 1844 г. К. Шмидт, так как элементный состав известных тогда углеводов мог быть выражен как $C_n(H_2O)_m$. В настоящее время понятие «углеводы» стало гораздо шире.

Углеводы обычно подразделяют на моносахариды и олиго- и полисахариды (при гидролизе расщепляются до моносахаридов).

Моносахариды классифицируют по числу углеродных атомов в молекуле и присутствию альдегидной или кетогруппы:

Альдозы



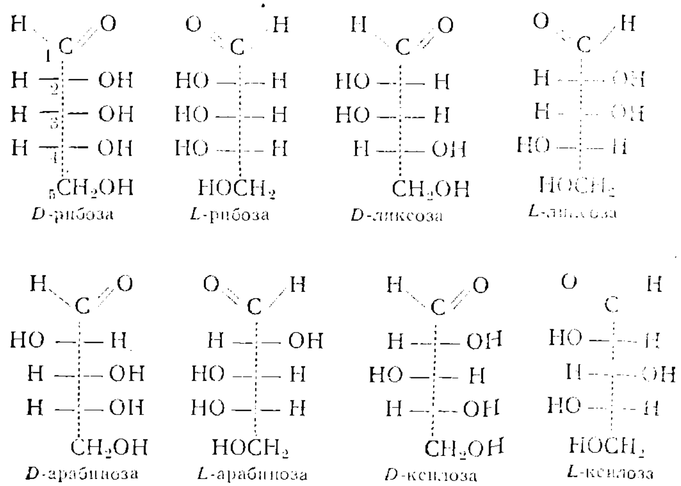
По строению моносахариды являются полигидроксиальдегидами или полигидроксикетонами. Молекулы моносахаридов хиральны, имеют два или более асимметрических углеродных атома. Это определяет существование большого числа пространственных изомеров. Углеводы, полученные из природных продуктов,— оптически активные вещества.

К углеводам формально могут быть причислены триозы $C_3H_6O_3$ (глицериновый альдегид и 1,3-дигидроксиацетон). Ряд альдоз и кетоз может быть дополнен гептозами $C_7H_{14}O_7$, октозами $C_8H_{16}O_8$ и др.

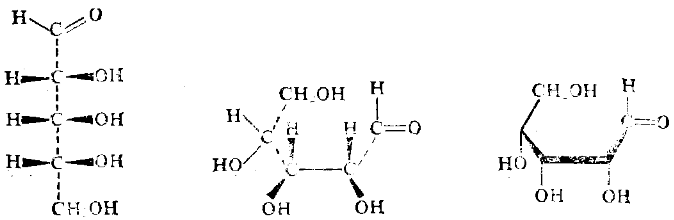
Отдельные моносахариды сохраняют тривиальные названия, направление оптического вращения обозначают знаками плюс или минус, а буквами *D* или *L* обозначают принадлежность данного моносахарида к *D*- или *L*-ряду, сравнивая расположение заместителей у четвертого углеродного атома для пентоз и у пятого для гексоз с глицериновым альдегидом.

1. ПЕНТОЗЫ

1. Пространственная и кольчато-цепная изомерия. Наиболее распространенными в природе являются альдопентозы. Их молекулы содержат три асимметрических углеродных атома, поэтому возможно существование $2^3=8$ стереоизомеров — четыре пары энантиомеров (зеркальных изомеров):

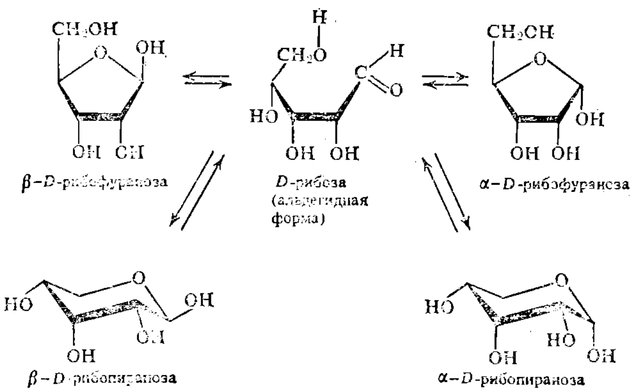


Проекционные формулы Фишера (*а*) показывают плоскостное изображение пространственного расположения атомов Н и групп ОН относительно углеродной цепи молекулы углевода (в данном случае рибозы). Более наглядно строение молекулы изображает формула *б* и ее сокращенный вариант *в*, в которых показаны валентные углы:



а *б* *в*

Альдопентозы являются одновременно γ-гидрокси- и δ-гидроксиальдегидами и легко образуют циклические полуацетали:



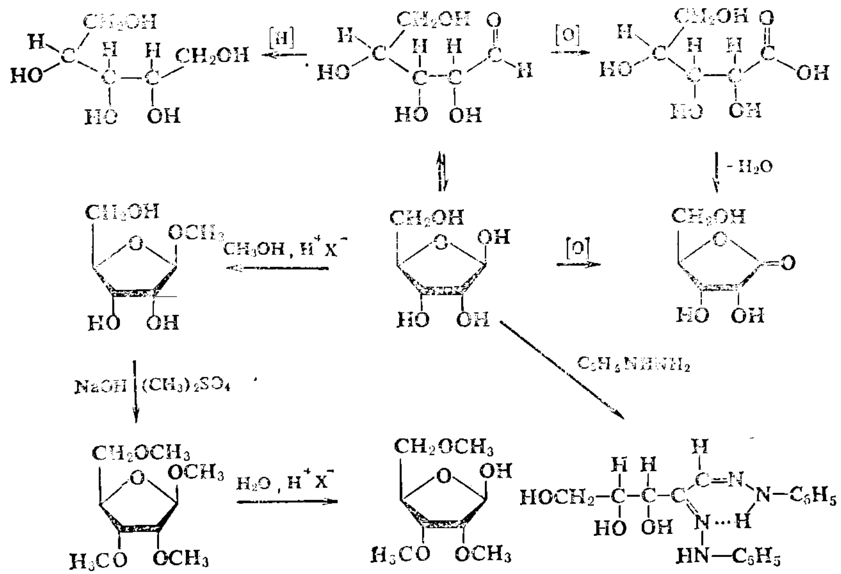
При образовании цикла фуранозы происходит поворот по связи 3—4. При образовании цикла пиранозы поворота нет.

В растворах альдопентоз сохраняется равновесие между открытой формой, фуранозами и пиранозами. Это является своеобразной кольчато-цепной таутомерной системой.

В циклических структурах появляется новый асимметрический углеродный атом (первый углеродный атом). Это означает, что из одной определенной альдопентозы могут образоваться две фуранозы и две пиранозы. Две циклические изомерные формы называются *аномерами* и обозначаются буквами α и β. Принадлежность к α- или β-форме определяет пространственное положение гидроксильной группы у первого углеродного атома и группы CH_2OH или OH у четвертого углеродного атома. Подробно это рассмотрено при описании гексоз. Каждый аномер имеет свое значение удельного оптического вращения.

Если в кристаллическом состоянии альдопентоза существует в одной определенной форме (фураноза или пираноза, α- или β-форма), то при растворении в воде происходят таутомерные превращения до установления равновесия между α- и β-формами. Это приводит к изменению удельного оптического вращения с момента растворения до установления равновесия. Это явление называется *мутаротацией*.

2. Химические свойства. Альдопентозам свойственны почти все реакции альдегидов и многоатомных спиртов. Они окисляются, дают реакции серебряного зеркала и Фелинга; при мягком окислении образуют карбоновую кислоту (в виде лактона); при восстановлении дают пятиатомные спирты *пентиты*; с фенилгидразином образуют озазоны:

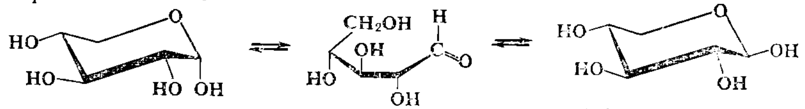


Алкилирование альдопентоз приводит к образованию простых эфиров. Сначала реагирует гидроксильная группа у 1-го атома углерода — гликозидная или полуацетальная гидроксильная группа. Алкилирование сильными реагентами (диметилсульфатом) приводит к тетраметиловому эфиру, у которого одна метильная группа (гликозидная) легко отщепляется.

Превращения «альдоза ⇄ кетоза» и «альдопентоза→альдогексоза» рассмотрены ниже.

3. Важнейшие представители. *Ксилоза* (древесный сахар) входит в состав полисахаридов ксиланов. Ксиланы содержатся в древесине, лузге подсолнуха, кукурузных кочерыжках, соломе. При их гидролизе получается ксилоза.

Ксилоза образует бесцветные кристаллы с т. пл. 145 °C; оптически активна, $[\alpha]_D = +93,6°$. Принадлежит к D-ряду, в кристаллическом состоянии существует в форме пиранозы, пространственное строение молекулы соответствует α-аномеру:

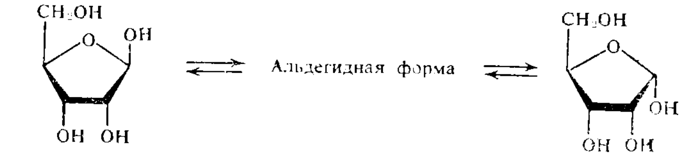


α-D(+)-ксилопираноза β-D(+)-ксилопираноза

При растворении α-D(+)-ксилопиранозы в воде наблюдают мутаротацию, угол удельного вращения равновесной смеси α- и β-форм $[\alpha]_D = +18,8°$, содержание α-формы 33%.

При нагревании ксилозы в водных растворах серной кислоты происходит циклизация и отщепление воды, образуется гетероциклическое соединение — *фурфурол* (фуранкарбальдегид). эта реакция имеет важное промышленное значение.

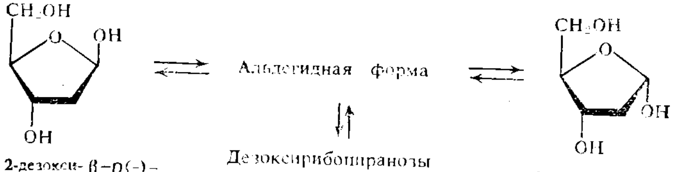
Рибоза входит в состав нуклеиновых кислот и может быть получена, например, гидролизом дрожжевых рибонуклеиновых кислот. Рибоза образует бесцветные кристаллы, легко растворяется в воде, т. пл. 87 °С; оптически активна, $[\alpha]_D = -23{,}1°$ (для свежеприготовленного раствора), принадлежит к *D*-ряду. В кристаллическом состоянии существует в форме фуранозы, β-аномер. В растворе наблюдается мутаротация, угол удельного вращения равновесной смеси $[\alpha]_D = -23{,}7°$, содержание α-формы — 26%.



β-*D*(–)-рибофураноза α-*D*(–)-рибофураноза

Рибоза используется в синтезах нуклеозидов.

2-Дезоксирибоза — производное *D*-рибозы, у которого нет гидроксильной группы при 2-м углеродном атоме. Ее получают гидролизом дезоксирибонуклеиновых кислот. Она образует бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде; т. пл. 78—82 °С; $[\alpha]_D = -91°$ (свежеприготовленный раствор). В кристаллическом виде 2-дезоксирибоза существует в виде фуранозы. В водных растворах устанавливается равновесие между α- и β-формами фуранозы и α- и β-формами пиранозы (для равновесной смеси $[\alpha]_D = -58°$):

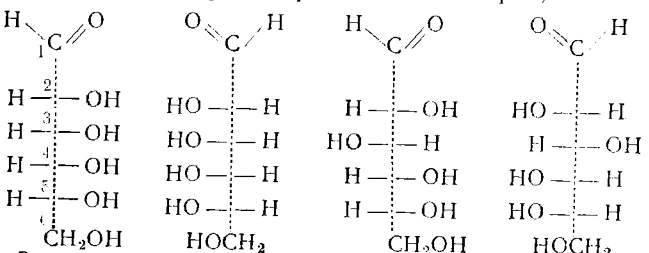


2-дезокси-β-*D*(–)-рибофураноза 2-дезокси-α-*D*(–)-рибофураноза

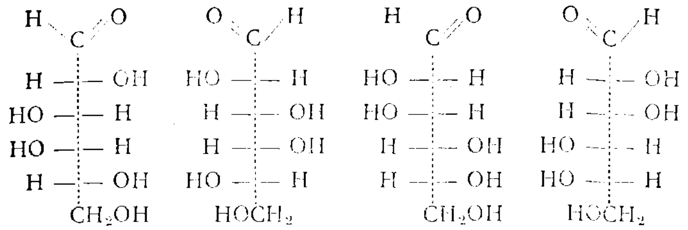
Дезоксирибоза используется в синтезах нуклеозидов.

2. ГЕКСОЗЫ

1. Пространственная и кольчато-цепная изомерия. Известны как альдо-, так и кетогексозы. В молекуле альдогексоз в альдегидной форме присутствуют четыре асимметрических углеродных атома, поэтому возможно существование $2^4 = 16$ стереоизомеров, что дает 8 пар энантиомеров (зеркальных изомеров):



D-аллоза *L*-аллоза *D*-глюкоза *L*-глюкоза

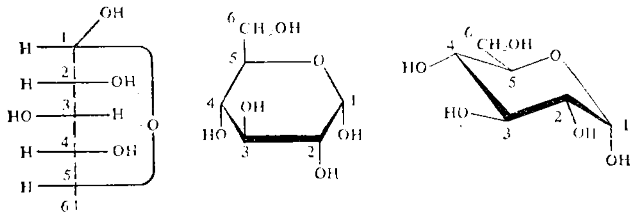


D-галактоза *L*-галактоза *D*-манноза *L*-манноза

В кристаллическом состоянии альдогексозы осуществляют в циклических полуацетальных пиранозных формах, в растворах образуется равновесная смесь циклических форм и альдегидной формы.

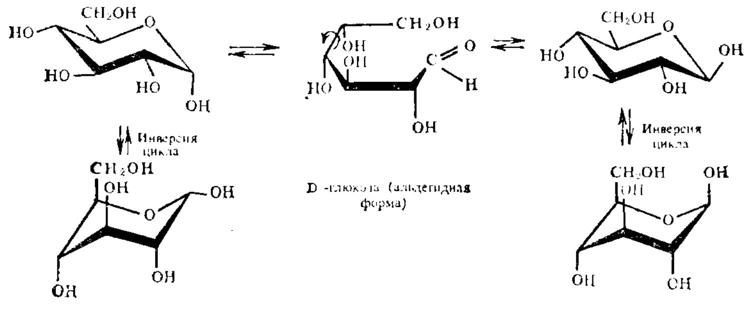
Каждой альдогексозе соответствуют две стереоизомерные формы фуранозы (α- и β-аномеры) и две формы пиранозы (α- и β-аномеры).

Для изображения циклических форм могут применяться и проекционные формулы Э. Фишера, но это не дает наглядной картины. Лучше всего пользоваться перспективными формулами У. Хеуорса (W. Haworth, 1929), как плоскими, так и изогнутыми. Ниже приведены все три способа изображения для α-*D*-глюкопиранозы:



α – *D* -глюкопираноза

Рассмотрим кольчато-цепную таутомерную систему *D*-глюкозы (структуры фураноз мало характерны и в схеме не приведены):



α – D -глюкопираноза β - D -глюкопираноза

При образовании циклической структуры происходит поворот по связи 4—5.

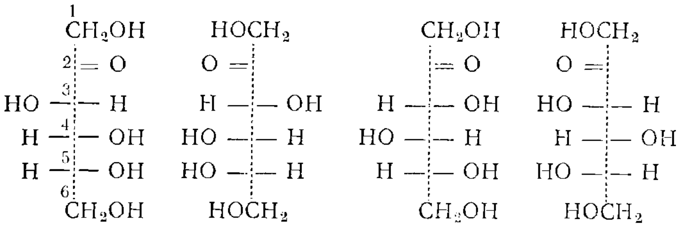
Отнесение к α- или β-форме зависит от того, каким образом в пространстве располагаются гликозидная гидроксильная группа (у 1-го углеродного атома) и гидроксильная (или гидроксиметиль-

ная) группа у атома углерода, определяющего принадлежность к *D*- или *L*-ряду (для пентоз — четвертого, для гексоз — пятого). Для фуранозных и плоских пиранозных структур *цис*-расположение этих групп определяет β-форму, а *транс*-расположение — α-форму.

Для изогнутых пиранозных структур неодинаковая пространственная ориентация групп (аксиальная — экваториальная, экваториальная — аксиальная) определяет α-форму, а одинаковая ориентация (аксиальная — аксиальная, экваториальная — экваториальная) определяет β-форму.

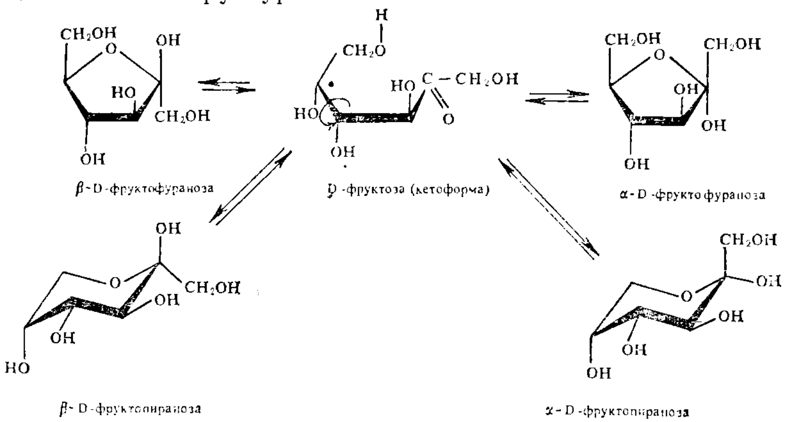
Для пиранозных структур существует два конформера, которые переходят друг в друга при инверсии цикла. Относительно более стабильным является тот конформер, в котором больше экваториально размещенных OH-групп. Поэтому в ряду стереоизомеров *D*-глюкозы наиболее стабильной является β-*D*-глюкопираноза в конформации с пятью экваториально расположенными OH-группами.

Кетогексозы в кетоформе имеют три асимметрических углеродных атома, поэтому возможно 8 пространственных изомеров, 4 пары энантиомеров. Ниже приведены две пары:



D-фруктоза *L*-фруктоза *D*-сорбоза *L*-сорбоза

Для кетогексоз характерны как фуранозные, так и пиранозные циклические структуры:

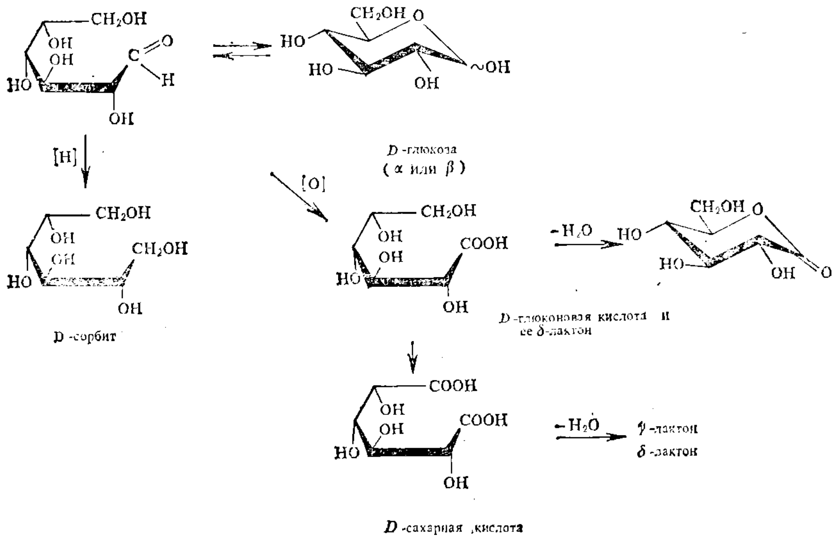


При образовании цикла фуранозы происходит поворот по связи 4—5.

Для фуранозных структур *цис*-расположение гликозидной OH-группы и группы CH_2OH у пятого атома углерода определяет β-форму, *транс*-расположение — α-форму. Для кресловидных пиранозных структур одинаковая пространственная ориентация гликозидной OH-группы и группы CH_2OH у пятого атома углерода (аксиальная — аксиальная, экваториальная — экваториальная) определяет β-форму. В случае α-формы ориентация этих групп противоположна (аксиальная — экваториальная, экваториальная — аксиальная).

2. Физические и химические свойства. Гексозы являются бесцветными кристаллическими веществами, хорошо растворяются в воде и имеют сладкий вкус.

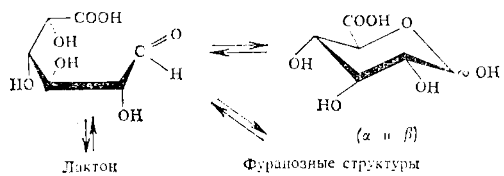
Для гексоз характерны реакции карбонильных соединений и многоатомных спиртов: они восстанавливаются до шестиатомных спиртов гекситов, окисляются до монокарбоновых и дикарбоновых кислот, с фенилгидразином образуют озазоны. Ниже приведены некоторые реакции *D*-глюкозы:



При мягком окислении альдогексоз образуются пентагидроксикарбоновые кислоты — *альдоновые кислоты*, которые обычно существуют в виде δ-лактона или γ-лактона (гл. XXXIII.B.1).

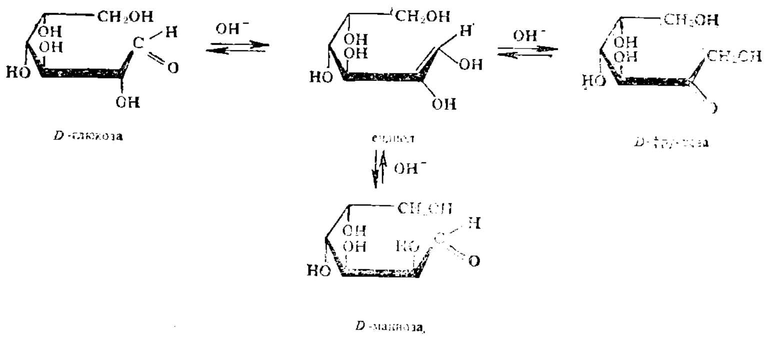
Дальнейшее окисление альдоновых кислот ведет к тетрагидроксидикарбоновым кислотам (сахарные, или «аровые», кислоты).

При окислении гликозидов альдогексоз (простых эфиров с группировкой RO у первого углеродного атома) могут быть получены альдегидокарбоновые кислоты, так называемые *уроновые кислоты*:



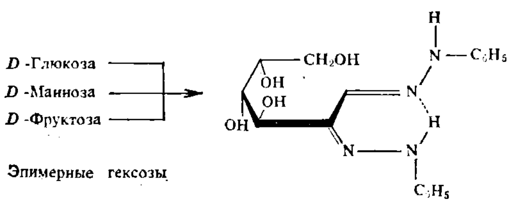
Для окисления альдогексоз до альдоновых кислот применяют бром в водном растворе, соли серебра в аммиачном растворе (реактив Толленса, реакция серебряного зеркала, см. гл. XXVII.A.3), реактив Фелинга (механизм реакции см. гл. XXIX.Б.1). Альдогексозы окисляются легче кетогексоз. Но в щелочной среде эта разница не наблюдается.

В присутствии щелочи происходит изомеризация альдогексоза ⇄ кетогексоза через ендиольную форму. Ниже приведены изомерные превращения *D*-глюкозы, *D*-фруктозы и *D*-маннозы:

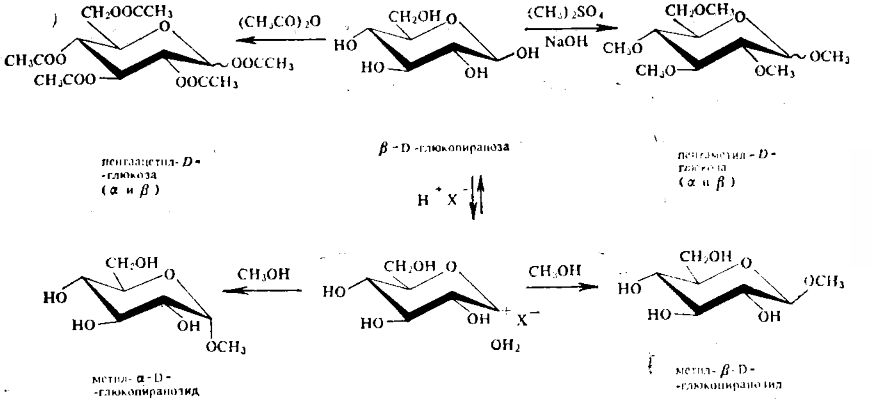


Через ендиольную форму *D*-глюкоза превращается в *D*-маннозу и *D*-манноза в *D*-глюкозу, которые различаются только пространственным расположением OH-группы у второго углеродного атома. Происходит *эпимеризация*, структурным изменениям подвержены только первый и второй углеродные атомы. Гексозы, которые имеют одинаковую конфигурацию у третьего, четвертого и пятого атомов углерода, называют *эпимерными*.

При нагревании с фенилгидразином гексозы образуют озазоны — желтые хорошо кристаллизующиеся вещества. Эпимерные гексозы образуют одинаковые озазоны:

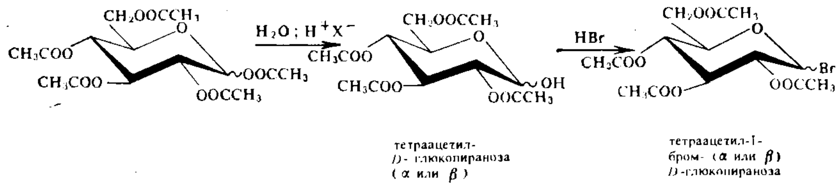


С алкилирующими и ацилирующими реагентами образуются простые и сложные эфиры. Наиболее легко реагирует гликозидная OH-группа, при этом образуется смесь α- и β-гликозидов:



Гликозидная связь C—O легко образуется и легко расщепляется. Например, в пентаацетилглюкозе легче всего гидролизуется группа у первого углеродного атома.

Гликозидная OH-группа легко замещается атомом галогена:



Для некоторых гексоз характерно ферментативное расщепление. Наибольшее значение имеет процесс спиртового брожения, происходящий под действием смеси ферментов *зимазы*. Эту смесь ферментов вырабатывают дрожжевые грибы.

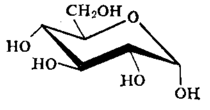
Процесс превращения гексоз в этиловый спирт длинен и сложен. Суммарно он выражается уравнением

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

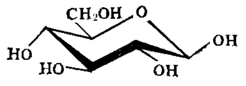
Ферменты, вырабатываемые дрожжевым грибом, расщепляют до этилового спирта не все гексозы, а только *D*-глюкозу, *D*-маннозу, *D*-фруктозу.

3. Важнейшие представители. *Глюкоза* (виноградный сахар) — самый распространенный моносахарид. В свободном виде она содержится во фруктовых соках, в качестве составной части входит в молекулы дисахаридов (сахароза, лактоза, мальтоза, целлобиоза) и полисахаридов (крахмал, целлюлоза, гликоген, декстрины). Полученная из природных продуктов глюкоза принадлежит к *D*-ряду. В кристаллическом состоянии можно получить оба аномера *D*-глюкопиранозы — α- и β-формы. Оба являются бесцветными кристаллическими веществами с приятным сладким вкусом, оптически активными. В растворе наблюдается мутаротация. Удельное оптическое вра-

щение равновесной смеси $[\alpha]_D=+52{,}7°$, содержание α-формы 36%.



α-D(+)-глюкопираноза



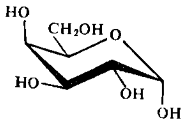
β-D(+)-глюкопираноза

α-*D*(+)-глюкопираноза кристаллизуется из воды, т. пл. 83 °С (моногидрат), 146 °С (безводная); $[\alpha]_D=+112{,}2°$ (H_2O). β-*D*(+)-глюкопираноза кристаллизуется из пиридина, т. пл. 148...150 °С; $[\alpha]_D=+18{,}9°$ (H_2O).

Чистую глюкозу получают гидролизом картофельного или кукурузного крахмала кислотами.

Глюкозу широко используют в пищевой промышленности, медицине, в качестве исходного для синтеза глюконовой и аскорбиновой кислот, в качестве восстановителя в текстильной промышленности, для получения этилового спирта.

Галактоза встречается в природе в свободном виде, в виде гликозидов, дисахаридов (лактоза), полисахаридов (галактаны, агар-агар, растительные клеи).



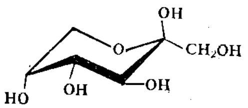
α-D(+)-галактопираноза

В кристаллическом виде получены как α-, так и β-форма. α-Форма плавится при 167 °С, $[\alpha]_D=+150{,}7°$ (H_2O), β-форма плавится при 153—155 °С, $[\alpha]_D=+54{,}4°$ (H_2O).

В растворах наблюдается мутаротация, удельное вращение равновесной смеси в водном растворе $[\alpha]_D=81{,}1°$, содержание α-формы 27%.

Фруктоза (плодовый сахар, левулоза) распространена в растительном мире, содержится в помидорах, яблоках, больше всего фруктозы в пчелином меде (до 50%). В качестве составной части входит в молекулу дисахарида сахарозы (в форме β-фуранозы) и в молекулы некоторых полисахаридов.

Получают фруктозу гидролизом сахарозы. *D*-Фруктозу получают также из *D*-глюкозы при обработке последней щелочью (эпимеризация).



β-D(−)-фруктопираноза

Природная фруктоза принадлежит к *D*-ряду, в кристаллическом состоянии существует в форме β-пиранозы; т. пл. 102—104 °С, $[\alpha]_D=-133{,}5°$ (H_2O). В отличие от других моносахаридов вращает плоскость поляризации света влево. При растворении фруктозы наблюдается мутаротация, удельное вращение равновесной смеси $[\alpha]_D=-92°$.

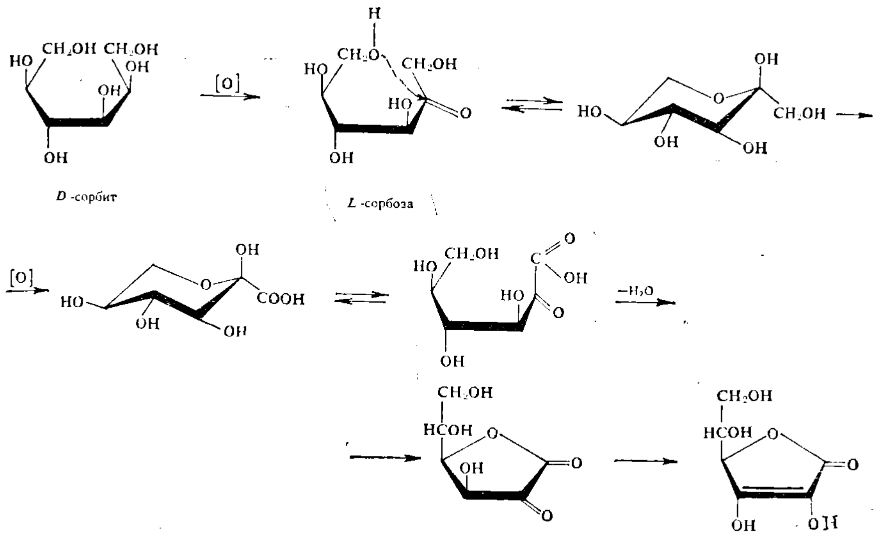
Фруктоза является наиболее сладкой из всех сахаров, она в полтора раза слаще сахарозы и в три раза слаще глюкозы. Ее используют в медицине в качестве ценного продукта питания.

Сорбоза и аскорбиновая кислота. Кетогексоза сорбоза содержится в природных продуктах, принадлежит к *L*-ряду. Получают ее микробиологическим окислением *D*-сорбита. В кристаллическом

состоянии *L*-сорбоза существует в форме пиранозы. В водных растворах ее наблюдается мутаротация.

L-Сорбоза служит исходным веществом для синтеза аскорбиновой кислоты (витамина С).

Окислением в специальных условиях *L*-сорбозы получают карбоновую кислоту, которая изомеризуется в *L*-аскорбиновую кислоту:



D-сорбит

L-сорбоза

L-аскорбиновая кислота

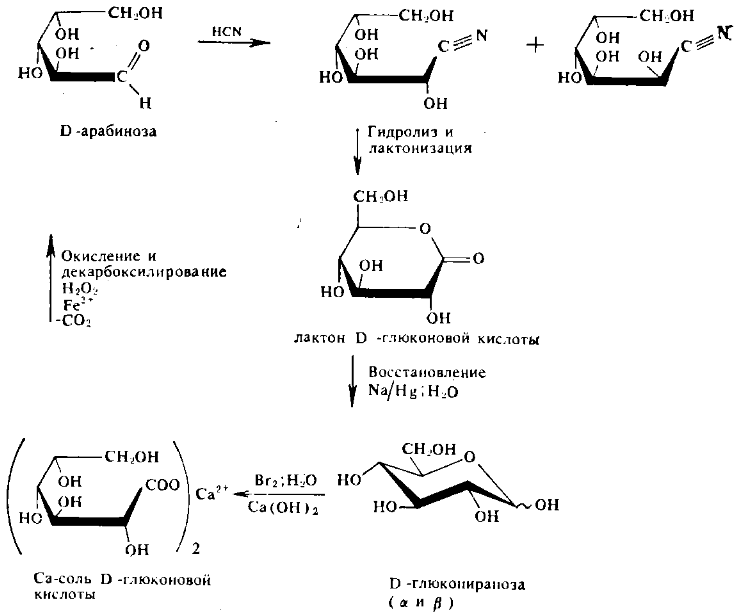
L-Аскорбиновая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 190—192 °С и интенсивно кислым вкусом ($pK_a=4{,}17$), хорошо растворяется в воде, оптически активна $[\alpha]_D=+23°$ (H_2O).

L-Аскорбиновая кислота (витамин С) содержится во многих фруктах и овощах. Она необходима для жизнедеятельности организма человека и животных, *L*-аскорбиновая кислота катализирует окислительно-восстановительные процессы в организме. Сама аскорбиновая кислота является сильным восстановителем. Эти свойства ей придает ендиольная структура. В отличие от других α-гидроксикарбонильных соединений аскорбиновая кислота является фиксированным ендиолом.

3. НАРАЩИВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ МОНОСАХАРИДОВ

В установлении строения моносахаридов большое значение имеет постепенное наращивание цепи углеродных атомов, т. е. переходы триоза→тетроза→пентоза→гексоза→ и т. д., и наоборот, постепенное укорачивание цепи. Кроме того, значение имеет также окислительный разрыв цепи у определенного атома углерода. В качестве примера приведены синтетические переходы альдопентоза→альдо-

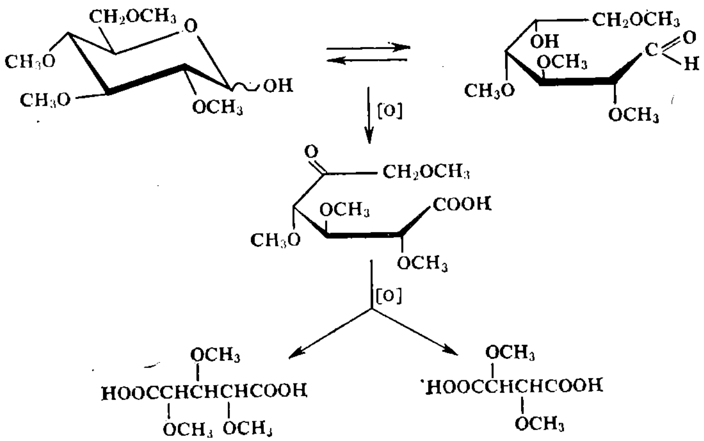
гексоза→альдопентоза:



Углеродная цепь наращивается циангидринным методом. В реакции всегда образуются два изомерных циангидрина. Следующие стадии процесса: гидролиз нитрила (гл. XXXIII. К.3) и восстановление лактона (Г. Килиани, Э. Фишер). В данном примере конечный продукт превращений второго изомера — *D*-манноза.

Укорочение цепи достигается окислением альдегидной группы до кислоты и окислительным декарбоксилированием специальным реагентом $H_2O_2+Fe^{3+}$ (Руфф).

Окислительное расщепление углерод-углеродной цепи достигается метилированием и окислением. Например, окисление тетраметилглюкопиранозы



идет по неметилированной гидроксильной группе, которая была связана в пиранозный цикл, с последующим расщеплением связей С—С (см. гл. XXVII. А.3). В этом случае образуются триметоксиглутаровая и диметоксиянтарная кислоты. Это свидетельствует о том, что свободная ОН-группа была у 5-го углеродного атома. Этот метод используется для определения величины оксидного цикла (пиранозы или фуранозы).

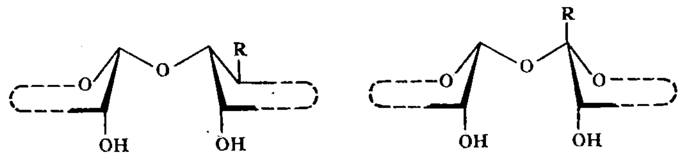
4. ДИСАХАРИДЫ

Молекула дисахарида содержит два остатка моносахаридов, которые соединены между собой кислородным мостиком, гликозидной связью, т. е. дисахариды являются гликозидами (простыми эфирами с участием гликозидной гидроксильной группы).

1. Главные типы. Гликозидная связь в дисахаридах может образоваться по-разному, в зависимости от типа гидроксильных групп, участвующих в образовании связи.

Часть дисахаридов характеризуется гликозидной связью, которая образовалась из гликозидной гидроксильной группы и обычной гидроксильной группы второго моносахарида. В большинстве случаев гликозидную связь образует гидроксильная группа у 4-го углеродного атома. Таким образом, дисахарид имеет свободную гликозидную гидроксильную группу, обладает восстанавливающими свойствами, в его растворах наблюдается явление мутаротации. Восстанавливающие дисахариды принадлежат к типу *мальтозы*.

Принципиально от других отличаются дисахариды, в образовании которых участвуют две гликозидные гидроксильные группы. Эти дисахариды не обладают восстанавливающими свойствами (не дают реакцию серебряного зеркала), так как нет гликозидной гидроксильной группы и нет возможности образования открытой карбонильной формы. Невосстанавливающие дисахариды принадлежат к типу *трегалозы*:



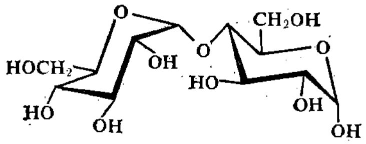
гликозидная связь типа мальтозы — гликозидная связь типа трегалозы

При кипячении водных растворов дисахаридов в присутствии кислоты происходит гидролиз и образуются моносахариды.

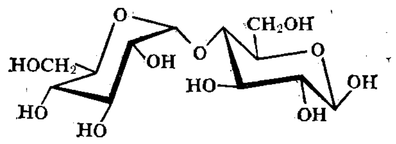
2. Важнейшие представители. *Мальтоза* в небольших количествах содержится в некоторых растениях. Ее получают при ферментативной переработке крахмала.

В кристаллическом состоянии мальтоза получена как в α-, так и β-форме. В растворе наблюдается мутаротация. Молекула мальтозы содержит два остатка глюкозы, при этом один остаток находится в фиксированной α-форме. Мальтоза может быть названа как 4-(α-

D-глюкопиранозидо)-(α или β)-*D*-глюкопираноза:



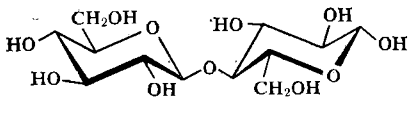
α-мальтоза
т.пл. 108° С; $[\alpha]_D$ = +173°



β-мальтоза
т.пл. 102 ... 103° С; $[\alpha]_D$ = +111,7°

Мальтоза легко растворяется в воде, имеет сладкий вкус. Ее используют в производстве вина и пива. Ферментативно легко расщепляется до глюкозы. В организме человека также ферментативно легко расщепляется до глюкозы.

Целлобиоза — бесцветное кристаллическое вещество, легко растворяется в воде, в растворах наблюдается мутаротация. Получают ее расщеплением полисахарида целлюлозы. Молекула целлобиозы содержит два остатка глюкозы, при этом один остаток находится в фиксированной β-форме. Целлобиоза может быть названа как 4-(β-*D*-глюкопиранозидо)-(α или β)-*D*-глюкопираноза, известны α- и β-целлобиозы.

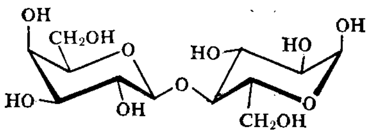


β-целлобиоза
т.пл. 225° С; $[\alpha]_D$ = +24,4°

В молекуле целлобиозы один остаток глюкозы по сравнению с мальтозой повернут на 180°. Целлобиоза ферментами дрожжевых грибов не расщепляется, спиртовое брожение не происходит (этиловый спирт не образуется). Целлобиоза не расщепляется в организме человека и в качестве пищевого продукта не может быть использована. Целлобиоза расщепляется до глюкозы только ферментом целлюлазой или кислотой.

При сравнении свойств целлобиозы и мальтозы ясно проявляется огромное влияние пространственного строения молекулы на биохимические реакции.

Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке. Молекула лактозы построена из галактозы в фиксированной β-форме и глюкозы. Известны α- и β-лактозы, обычно кристаллизуется α-лактоза. Лактоза может быть названа как 4-(β-*D*-галактопиранозидо)-(α или β)-*D*-глюкопираноза.



α-лактоза
т.пл. 223° С; $[\alpha]_D$ = +90°

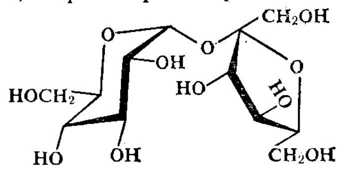
Пространственное строение лактозы подобно строению целлобиозы.

Лактоза меньше растворима в воде, чем другие дисахариды, обладает в 5 раз меньшей сладостью, чем сахароза. Спиртовое брожение с лактозой не происходит. В присутствии специальных молочнокислых дрожжей образуется молочная кислота.

Сахароза (тростниковый или свекловичный сахар) известна с древних времен, впервые получена из сахарного тростника. Сахар

был известен уже в древней Индии за 300 лет до нашей эры, в Европе сахар появился около 1500 г. В сахарной свекле сахарозу нашли в 1747 г. В настоящее время выращена сахарная свекла, содержащая 17—19% сахарозы.

Сахароза представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде, имеет сладкий вкус; т. пл. 185 °С.



сахароза
(α-*D*-глюкопиранозидо-β-*D*-фруктофуранозид)

Ее растворы оптически активны, $[\alpha]_D$ = +66,5°, мутаротация не наблюдается. Реакции серебряного зеркала и с реактивом Фелинга сахароза не дает. Молекула сахарозы образована из α-гликопиранозы и β-фруктофуранозы с гликозидной связью типа трегалозы.

Сахароза при кипячении водных растворов в присутствии кислот гидролизуется и образуется смесь глюкозы и фруктозы (инвертированный сахар, искусственный мед).

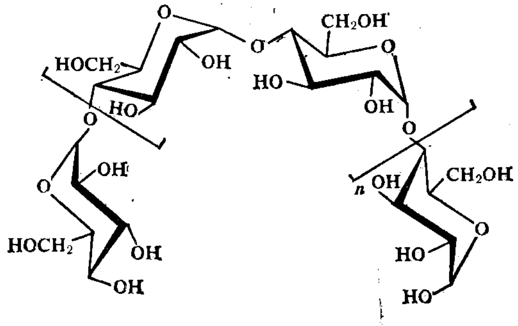
Сахароза легко расщепляется ферментативно в организмах человека и животных. Сахароза является ценным пищевым продуктом и исходным для получения этилового спирта.

5. ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды являются высокомолекулярными соединениями, макромолекулы которых образованы из многих молекул моносахаридов, связанных между собой гликозидной связью.

Крахмал содержится в зернах растений и в картофеле. Обычно его выделяют из картофеля или кукурузных зерен. Крахмал образует микроскопические зернышки (20—100 мкм). В воде они набухают, распадаются и образуют вязкие растворы, клейстер (гели).

Крахмал является неоднородным полисахаридом и состоит из полисахаридов *амилозы* и *амилопектина:*



амилоза
n = 90 . . . 470; мол.м. 32 000 . . . 160 000

Большая неразветвленная макромолекула амилозы образована из остатков α-глюкозы, основным повторяющимся структурным звеном является α-мальтоза. Макромолекула амилозы свернута в спираль.

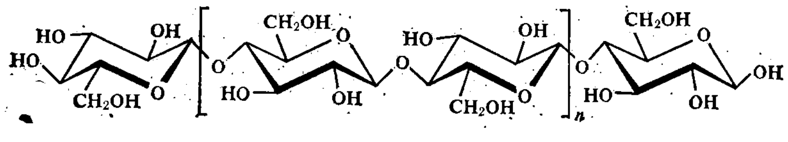
Макромолекула амилопектина разветвлена. В основе ее лежит цепь амилозы, с которой сшиты другие цепи амилозы с участием гидроксильной группы у 6-го углеродного атома и гликозидной гидроксильной группы. Молекулярная масса амилопектинов 100 000—1 000 000.

Очень характерным свойством крахмала является цветная реакция с иодом — появление интенсивной синей окраски (максимум поглощения при 620—650 нм). Считают, что появление окраски связано со специфическим донорно-акцепторным взаимодействием между гидроксильными группами и молекулами иода, при этом иод помещается внутри спирали макромолекулы амилозы. В присутствии небольших количеств иодид-иона внутри спирали располагаются цепочки $[I\cdots I\cdots I\cdots I\cdots I]^-$.

Крахмал широко применяется в различных отраслях промышленности. Из него получают сироп и глюкозу, он является главной составной частью пищевых продуктов (хлеб, крупа, мука, картофель, кукуруза). Из крахмала в ферментативных процессах получают этиловый спирт, *н*-бутиловый спирт, молочную и лимонную кислоты и др. Используют крахмал в текстильной промышленности и для изготовления красок и клеев.

Целлюлоза — широко распространенный в природе полисахарид. Она содержится в растениях. Примерами чистой целлюлозы являются хлопок, вата, фильтровальная бумага.

Макромолекула целлюлозы состоит в основном из остатков β-глюкозы, основным повторяющимся структурным звеном является β-целлобиоза:



целлюлоза

$n = 60\ldots1500$; мол.м. 21 000...525 000

В дальнейшем для изображения макромолекулы целлюлозы будет применяться упрощенная формула $[C_6H_7O_2(OH)_3]_x$.

Макромолекулы целлюлозы расположены параллельно друг другу и связаны между собой межмолекулярными водородными связями, образуя волокна. Поэтому в отличие от крахмала целлюлоза в воде не набухает и не растворяется. Только при химическом взаимодействии с гидроксильными группами целлюлозы достигается ее набухание и в отдельных случаях растворение. Целлюлоза набухает в растворах щелочей. Это связано с образованием алкоксидов:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_x + xNa^+OH^- \rightleftarrows [C_6H_7O_2(OH)_2O^-Na^+]_x + xH_2O$$

Целлюлоза с меньшей молекулярной массой растворяется в щелочи.

Целлюлоза широко применяется в производстве искусственного волокна, кинопленок, взрывчатых веществ, этанола.

Целлюлоза растворяется в смеси солей меди (II) и гидроксида аммония (реагент Швейцера, 1857), где активным началом является $[Cu(NH_3)_4]^{2+}2OH^-$. В этой реакции образуются комплексные медные алкоксиды целлюлозы, что характерно для всех многоатомных спиртов. При подкислении этого раствора целлюлоза выделяется в другой модификации и может быть использована для получения искусственного волокна (искусственный шелк, медно-аммиачный шелк).

Целлюлоза хорошо растворяется в щелочи в присутствии сероуглерода, образуя ксантогенаты (гл. XXXV.Г):

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_x + xNaOH + xCS_2 \longrightarrow \left[C_6H_7O_2(OH)_2O-C{\overset{S}{\underset{S^-Na^+}{\lessgtr}}}\right]_x + xH_2O$$

При подкислении полученного раствора (вискозы) опять выделяется целлюлоза. Если вискозу продавливать через тонкие отверстия (фильеры) в водный раствор сильной кислоты, получаются тонкие нити, из которых прядением делают искусственное волокно — *вискозный шелк*. При продавливании вискозы через тонкие щели получают прозрачную пленку — *целлофан*.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом происходит ацетилирование гидроксильных групп целлюлозы и образуется ацетилцеллюлоза:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_x + 3x\,(CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OOCCH_3)_3]_x + 3xCH_3COOH$$

Ацетилцеллюлоза растворяется в различных органических растворителях и ее используют для получения искусственного волокна — ацетатного шелка и негорючих кино- и фотопленок.

Взаимодействие целлюлозы со смесью азотной и серной кислот приводит к образованию сложных эфиров азотной кислоты — нитратов целлюлозы (нитроцеллюлоза). В зависимости от условий реакции («нитрования») получают нитроцеллюлозу с различным содержанием азота (1—2,7 NO_2-групп на один остаток глюкозы):

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_x \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} [C_6H_7O_2(OH)_2ONO_2]_x \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$$

$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_x \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_x$$

Нитроцеллюлоза растворима в органических растворителях. Продукт с малым содержанием азота используют для изготовления нитроцеллюлозных лаков. Из нитроцеллюлозы с большим содержанием азота (около двух NO_2-групп на остаток глюкозы) получают коллодий — вязкий раствор в смеси этанола и диэтилового эфира, который после испарения растворителей образует пленку.

Нитроцеллюлозу с максимальным содержанием азота называют *пироксилином*. Его используют для изготовления бездымного пороха и для других целей.

При гидролизе целлюлозы водным раствором серной кислоты получают раствор глюкозы, который после связывания серной

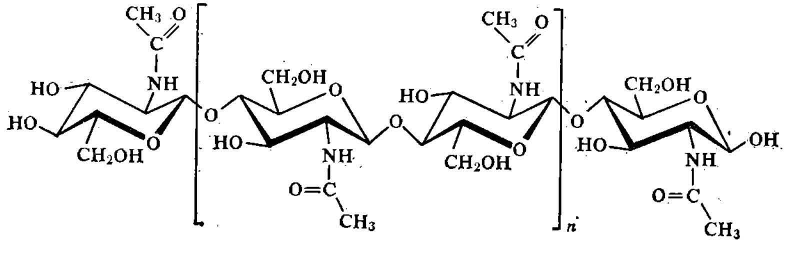
кислоты используют для получения этилового спирта (гидролизный спирт).

В качестве пищевого продукта целлюлоза не может быть использована, так как в организме человека отсутствуют ферменты, расщепляющие целлюлозу до глюкозы. В этом состоит принципиальное отличие целлюлозы от крахмала.

Бактерии, живущие в пищеварительном тракте жвачных животных (коров, овец и др.), вырабатывают фермент, расщепляющий целлюлозу до глюкозы. Поэтому жвачные животные могут питаться продуктами, содержащими целлюлозу.

Хитин представляет собой аминополисахарид, являющийся главным компонентом внешнего скелета насекомых и ракоподобных. Хитин составляет также клеточную стенку многих грибов.

По строению хитин подобен целлюлозе, только вместо гидроксильной группы у 2-го углеродного атома остатка β-глюкозы находится ацетиламиногруппа CH_3CONH:



хитин

Хитин не растворяется в воде, кислотах, щелочах, малорастворим в муравьиной кислоте. При обработке хитина горячей щелочью отщепляется ацетильная группа и получается аминополисахарид хитозан.

Г. АМИНОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наибольшее практическое значение имеют α- и β-аминокарбонильные соединения.

1. α-АМИНОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. Для синтеза α-аминокарбонильных соединений обычно используют α-галогенкарбонильные соединения, иногда в виде ацеталей, и аммиак или амины:

$$R-CH(Cl)-C(=O)-R^1 + 2R^2-NH_2 \longrightarrow R-CH(NHR^2)-C(=O)-R^1 + [R^2-\overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

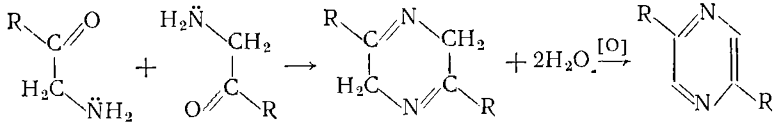
$$BrCH_2CH(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2 + \overset{+}{N}H_4Br^-$$

Второй метод заключается в восстановлении α-оксиминокарбонильных соединений в присутствии кислоты. Образуются соли α-аминокарбонильных соединений:

$$R-C(=N-OH)-C(=O)-R^1 \xrightarrow{[H];\ H^+X^-} R-CH(\overset{+}{N}H_3X^-)-C(=O)-R^1$$

2. Физические и химические свойства, применение. Аминокарбонильные соединения обычно представляют собой бесцветные вещества, жидкие или кристаллические. Они растворимы в воде, легко образуют бесцветные кристаллические соли с кислотами. Сами аминокарбонильные соединения (свободные основания) нестабильны, дают различные реакции самоконденсации. Поэтому их получают и хранят в виде солей или ацеталей.

Для аминокарбонильных соединений характерны реакции карбонильных соединений и аминов. Наиболее реакционноспособными являются соединения с первичной аминогруппой, их используют для синтеза гетероциклических соединений. Например, при самоконденсации образуются дигидропиразины:



дигидропиразины пиразины

α-Аминокарбонильные соединения используются в органическом синтезе, главным образом для получения физиологически активных веществ.

2. β-АМИНОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

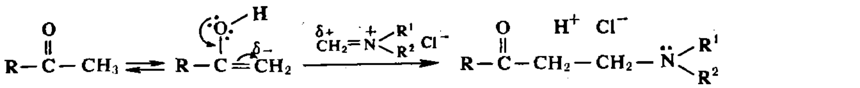
1. Методы получения. Для получения β-аминокарбонильных соединений используют реакцию аминометилирования енолизирующегося карбонильного соединения с формальдегидом и аммиаком или аминами:

$$R-C(=O)-CH_3 + H_2C{=}O + H-N(R^1)(R^2) + HCl \longrightarrow R-C(=O)-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}H(R^1)(R^2)\ Cl^-$$

Обычно реакцию проводят в присутствии кислоты и получают соответствующие соли. Эту реакцию открыл (1912) и изучил К. Манних, поэтому ее называют *реакцией Манниха*, а β-аминокарбонильные соединения — *основаниями Манниха*. Механизм реакции точно не установлен, но предполагают, что активной частицей аминометилирования является гидроксиметилпроизводное:

$$H_2C{=}O + H-\ddot{N}(R^1)(R^2) \longrightarrow HOCH_2-\ddot{N}(R^1)(R^2) \overset{H^+X^-}{\rightleftharpoons} CH_2{=}\overset{+}{N}(R^1)(R_2)\quad X^-$$

Карбонильное соединение реагирует в анионной или енольной форме:



В большинстве случаев в реакции Манниха применяют вторичные амины.

2. Физические и химические свойства, применение. β-Аминокарбонильные соединения и их соли — бесцветные вещества, растворимые в воде. Для них характерны реакции карбонильных соединений и аминов. При нагревании они расщепляются с образованием α, β-ненасыщенных карбонильных соединенией, например:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2\overset{H}{\overset{|}{\underset{R^2}{\underset{|}{N^+}}}}-R^1\;X^- \xrightarrow{t^\circ} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH_2+\left[H_2\overset{+}{N}R^1R^2\right]\;X^-$$

При взаимодействии с нуклеофильными реагентами происходит замещение аминогруппы. Особенно характерно это для соответствующих четырехзамещенных аммониевых солей:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2\overset{R^1}{\overset{+|}{\underset{R^3}{\underset{|}{N}}}}-R^2\;X^- + :Y^-M^+ \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2-Y+:\overset{R^1}{\overset{|}{\underset{R^3}{\underset{|}{N}}}}-R^2+MX$$

Используют β-аминокарбонильные соединения в органическом синтезе, главным образом для получения физиологически активных веществ.

Д. α-ДИАЗОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Методы получения. α-Диазокарбонильные соединения получают различными методами. Можно диазотировать α-аминокарбонильные соединения. Образующиеся диазониевые соли стабилизируются отщеплением протона:

$$\left[R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2\overset{+}{N}H_3\right]Cl^- \xrightarrow{HNO_2} \left[R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\overset{+}{N}\equiv N\right]Cl^- \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHN_2+HCl$$

Известно окисление гидразонов α-дикарбонильных соединений (гл. XXVII.Д.3).

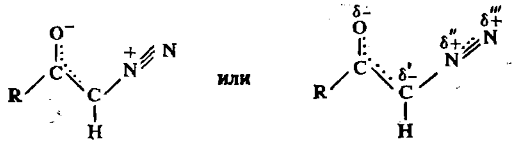
Широко используется метод ацилирования диазометана или других диазоалканов ацилхлоридами в присутствии сильного органического основания:

$$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{smallmatrix}+CH_2N_2+N(C_2H_5)_3 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHN_2+\left[H\overset{+}{N}(C_2H_5)_3\right]Cl^-$$

Реакцию ацилирования диазометана исследовали Ф. Арндт и Б. Эйстерт (1935).

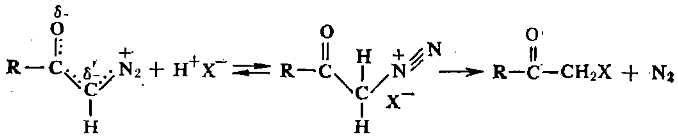
2. Физические и химические свойства. Применение. α-Диазокарбонильные соединения представляют собой желтоватые жидкие или кристаллические вещества, в воде растворяются плохо. Соединения малостабильны, простейшие α-диазокетоны могут разлагаться со взрывом.

α-Диазокарбонильные соединения можно рассматривать как внутренние соли, молекула которых содержит катион диазония и енолят-ион. Между обеими сопряженными системами молекулы происходит взаимодействие π-электронов и образуется общая сопряженная система с особым распределением π-электронной плотности:



Для α-диазокарбонильных соединений характерны реакции с электрофильными реагентами и термическое, каталитическое или фотохимическое расщепление.

При взаимодействии с сильными кислотами происходит протонирование и отщепление азота, образуется гидроксикарбонильное соединение и галогенкарбонильное соединение:



Очень характерно каталитическое или фотохимическое расщепление, в результате которого выделяется азот и образуются карбоновые кислоты или их производные:

$$RCOCHN_2 \xrightarrow[t^\circ,\ \text{кат.}]{H_2O} RCH_2COOH+N_2$$

Происходит внутримолекулярная перегруппировка (перегруппировка Вольфа). Первичным продуктом перегруппировки является замещенный кетен (Л. Вольф, 1912):

$$RCOCHN_2 \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=C=O+N_2$$

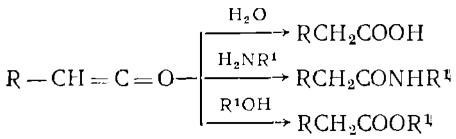
В качестве катализатора применяют соли серебра.

Предполагают, что при каталитическом или фотохимическом расщеплении диазокарбонильные соединения превращаются в кетокарбены, которые претерпевают перегруппировку в кетены:

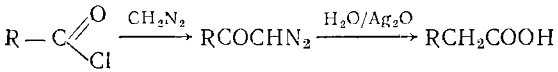
$$RCOCHN_2 \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} RCO\ddot{C}H+N_2 \longrightarrow R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=C=O+N_2$$

В кетокарбене происходит внутримолекулярная миграция группы R от атома углерода карбонильной группы к карбеновому углеродному атому.

Кетены легко реагируют с нуклеофильными реагентами и образуют карбоновые кислоты или их производные (гл. XXVII.B.4):



Таким образом, при использовании диазометана можно удлинить цепь углеродных атомов карбоновой кислоты на один углеродный атом:



Это превращение называется *реакцией Арндта — Эйстерта*.

α-Диазокарбонильные соединения широко используются в органическом синтезе.

Глава XXX

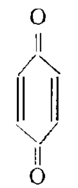
ХИНОНЫ

Хинонами называют циклические соединения с двумя двойными связями и двумя карбонильными группами в шестичленных циклах.

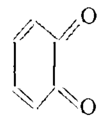
1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Хиноны подразделяют в зависимости от числа циклов в молекуле и положения карбонильных групп. В основе названия лежит название соответствующего арена:

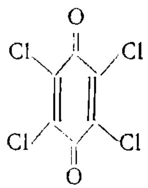
бензохиноны



1,4-бензохинон, *п*-бензохинон

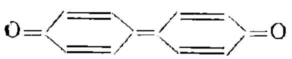


1,2-бензохинон, *о*-бензохинон



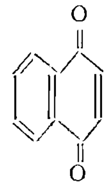
тетрахлор-1,4-бензохинон, хлоранил

дифенохиноны

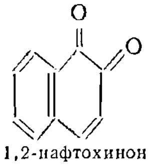


4,4′-дифенохинон

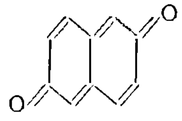
нафтохиноны



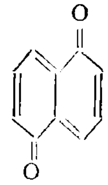
1,4-нафтохинон, α-нафтохинон



1,2-нафтохинон

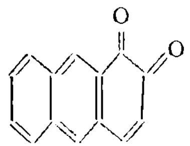


2,6-нафтохинон

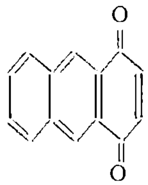


1,5-нафтохинон

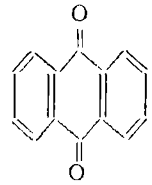
антрахиноны



1,2-антрахинон

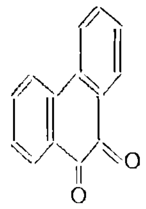


1,4-антрахинон

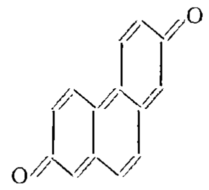


9,10-антрахинон

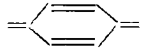
фенантренхиноны



9,10-фенантренхинон



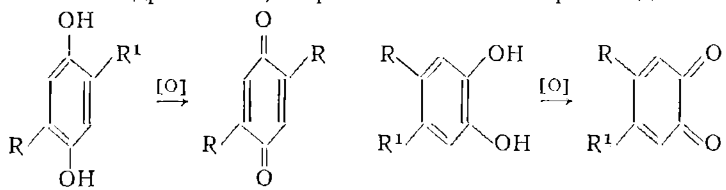
2,7-фенантренхинон

Группировку  часто называют *хиноидной*.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Главным методом получения хинонов являются реакции окисления. Окислению могут быть подвергнуты как арены, так и их гидрокси- и аминопроизводные.

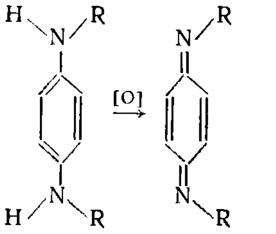
1. Бензохиноны. Наиболее просто бензохиноны получают окислением гидрохинона, пирокатехина и их производных:



В качестве окислителя могут быть использованы: $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $FeCl_3$, Ag_2O и др.

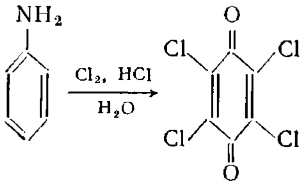
В качестве исходных веществ могут быть использованы фенолы, ариламины, фенилендиамины. При окислении производных *п*-фе-

нилендиамина можно получить также азотсодержащие производные бензохинона — хинонимины:



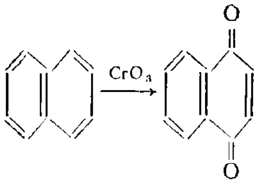
хинонимины

При энергичном хлорировании анилина получают тетрахлор-1,4-бензохинон (хлоранил):



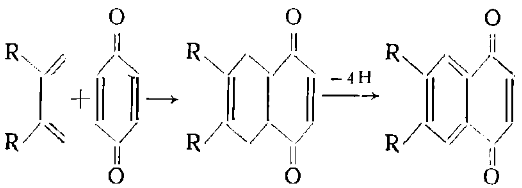
Хлорированием пирокатехина получают тетрахлор-1,2-бензохинон (*о*-хлоранил).

2. Нафтохиноны. Окислением нафталина CrO_3 получают 1,4-нафтохинон:



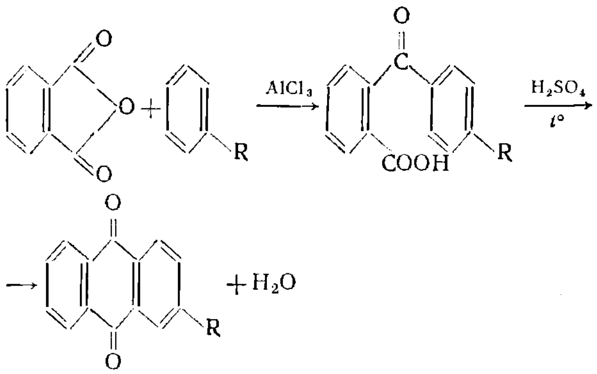
1,4-Нафтохинон образуется в качестве побочного продукта при парофазном окислении нафталина в производстве фталевого ангидрида.

Для получения 1,4-нафтохинона и его производных используют также диеновый синтез:

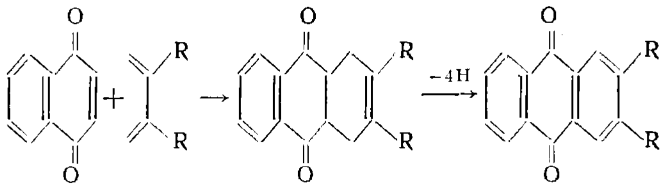


3. Антрахиноны. Наиболее важным является 9,10-антрахинон, который обычно называют просто антрахиноном. Он образуется при окислении антрацена, но промышленным методом является ацилирование бензола или его производных фталевым ангидридом с по-

следующей циклизацией *о*-бензофенонкарбоновой кислоты серной кислотой:



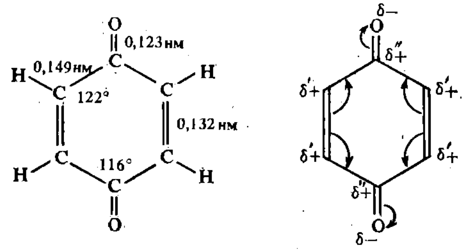
Для построения системы антрахинона может быть использован диеновый синтез:



3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Хиноны являются окрашенными кристаллическими веществами: *п*-бензохиноны окрашены в желтый цвет, а *о*-бензохиноны — в красный; нафтохиноны, антрахиноны и фенантренхиноны — светло-желтые вещества.

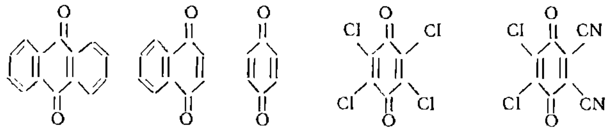
1. Строение молекулы бензохинона и полярность связей. Шестичленный цикл молекулы хинона не обладает такой симметрией, как цикл бензола, ярко выражено отличие в длинах связей С—С:



Карбонильные группы оказывают значительное электроноакцепторное влияние, и на углеродных атомах появляется недостаток электронов. Поэтому сопряженная система углеродных атомов хинона обладает электроноакцепторными свойствами.

2. Сродство к электрону и редокс-потенциалы хинонов. Электроноакцепторные свойства хинонов характеризуются сродством

к электрону (СЭ) и потенциалами восстановления (окислительно-восстановительными или редокс-потенциалами). СЭ определяют различными методами, в том числе изучением электронных спектров поглощения комплексов с переносом заряда в растворах (см. ниже), потенциалы восстановления определяют полярографией или циклической вольтамперометрией (см. Введ. 6.5). Для хинонов характерно образование стабильной обратимой редокс-системы: окисленная форма (хинон) ⇄ восстановленная форма (гидрохинон). Ниже приведены структурные формулы некоторых хинонов и значение СЭ (в эВ) и потенциала восстановления (в растворе ацетонитрила относительно стандартного электрода — насыщенного каломельного электрода).



СЭ, эВ	1,55	1,75	1,85	2,45	3,0
$E_{восст}$, В	−0,94	−0,7	−0,51	+0,01	+0,51

Сродство к электрону хлоранила определено специальным точным методом, и СЭ других хинонов вычислены при сравнении с СЭ хлоранила.

СЭ хинонов возрастает при введении электроноакцепторных заместителей (галогены, NO_2, C≡N) и уменьшается при увеличении числа конденсированных циклов в арене. *о*-Хиноны более сильные акцепторы, чем *п*-хиноны.

3. Электронные спектры поглощения. Хиноны являются цветными соединениями, для них характерно поглощение в видимой области спектра. Но это поглощение малоинтенсивно. Например, *п*-бензохинон (раствор в гексане) поглощает при 246 нм ($\varepsilon \approx 19\,500$), 276 нм ($\varepsilon \approx 340$) и 435 и 458 нм ($\varepsilon \approx 20$). Первые два максимума связаны с электронными переходами между π-орбиталями ($\pi \to \pi^*$), а третий, малоинтенсивный, связан с переходом электрона неподеленной электронной пары карбонильной группы на низшую свободную МО ($n \to \pi^*$). Этот переход маловероятен вследствие незначительного перекрывания орбиталей.

4. Образование комплексов с переносом заряда и их спектры поглощения. В растворах хинонов в присутствии электронодонорных соединений в ряде случаев наблюдается появление окраски. Это обусловлено появлением нового максимума поглощения в электронных спектрах, который обычно сдвинут в видимую область спектра. Поглощение вызвано образованием *комплекса с переносом заряда* (донорно-акцепторного комплекса, π-комплекса) между хиноном и электронодонорной молекулой (D:), например, полициклическими аренами, ариламинами, фенолами:

$$\text{D:} + \text{A(хинон)} \rightleftarrows \overset{\delta+}{\text{D:}} \longrightarrow \overset{\delta-}{\text{A}}$$

Возбуждение комплекса происходит легче, чем исходных компонентов, поэтому новый максимум поглощения наблюдается в видимой области спектра и называется *максимумом переноса заряда*.

При встрече донора D: и акцептора A образуется комплекс, который существует в равновесии с исходными компонентами. Равновесие характеризуется соответствующей константой.

В комплексе осуществляется перераспределение электронной плотности, акцептор приобретает некоторую плотность электронов за счет донора. Это перераспределение выражается *степенью переноса заряда* (δ). Обычно эта величина мала (0,02—0,1).

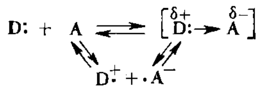
При поглощении кванта света возникает возбужденное состояние комплекса, которое имеет иное распределение электронной плотности и во многих случаях соответствует полному переносу электрона от донора к акцептору и образованию пары ион-радикалов:

$$\overset{\delta+}{\text{D:}} \longrightarrow \overset{\delta-}{\text{A}} + h\nu \longrightarrow \left[\overset{\delta'_+}{\text{D:}} \longrightarrow \overset{\delta'_-}{\text{A}}\right]^* \text{ или } \left[\overset{+}{\text{D}}\cdot \; \cdot\overset{-}{\text{A}}\right]^* \quad (\text{при } \delta' \longrightarrow 1)$$

Если концентрации хинона и донора в растворе высоки, выкристаллизовываются окрашенные комплексы.

Константа образования комплекса и свойства комплекса (степень переноса заряда, энергия переноса заряда) зависят от свойств компонентов, главным образом от СЭ акцептора и энергии ионизации донора (ЭИ).

Чем меньше разность ЭИ—СЭ, тем легче происходит перенос электрона и увеличивается степень переноса заряда. Возможно одноэлектронное восстановление хинона (или, в общем случае, акцептора) и одноэлектронное окисление донора:

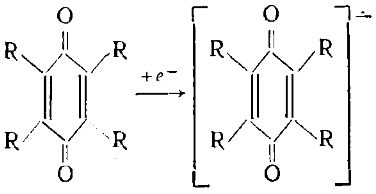


Образование комплекса с переносом заряда или ион-радикальной пары (ион-радикальной соли) при встрече очень сильных доноров и акцепторов в значительной степени определяют природа растворителя, сольватационные эффекты. Малополярные инертные растворители (углеводороды и др.) способствуют существованию комплекса с переносом заряда, а полярные — ион-радикалов.

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

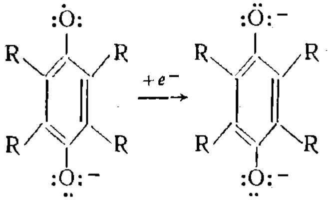
Хиноны — соединения с выраженными электроноакцепторными свойствами, т. е. это электрофильные реагенты, окислители. Для них очень характерно образование комплексов с переносом заряда. При встрече с сильным электронодонором (восстановителем) образуются анион-радикалы (семихиноны), а затем — гидрохиноны. В отдельных случаях наблюдается присоединение нуклеофильных частиц к системе двойных связей хинона или карбонильной группе хинона. Очень характерно взаимодействие ряда хинонов с диенами (диеновый синтез).

1. Восстановление и образование семихинонов. Присоединением электрона хиноны превращаются в анион-радикал — анион семихинона:

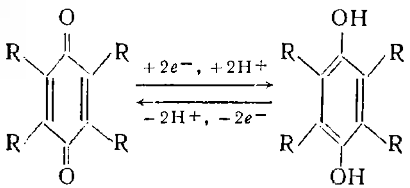


Электрон может присоединяться на катоде при электролизе в растворе или в результате воздействия сильных неорганических либо органических восстановителей — электронодоноров.

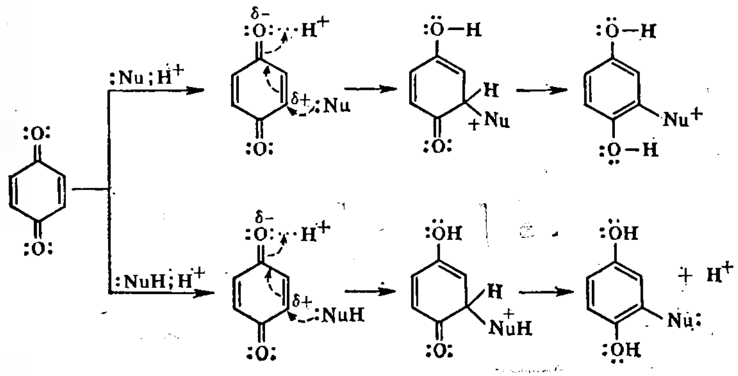
Система аниона семихинона является сопряженной частицей, в которой как отрицательный заряд, так и неспаренный электрон делокализованы. Анион семихинона способен присоединять еще один электрон и превращаться в дианион гидрохинона:

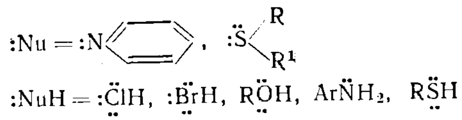


Хиноны и гидрохиноны образуют обратимую редокс-систему, промежуточным продуктом которой является анион семихинона:

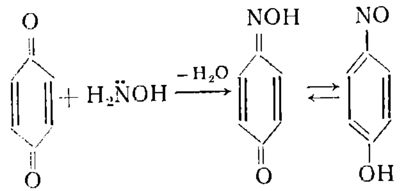


2. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Бензохиноны и нафтохиноны способны присоединять различные нуклеофильные реагенты. Присоединению способствует протонный катализ. В результате образуются производные гидрохинона (в случае *о*-бензохинона — производные пирокатехина):



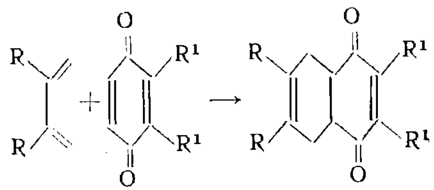


В редких случаях наблюдается реакция с карбонильной группой, например реакция гидроксиламина с бензохиноном:



В этой реакции образуется монооксим *п*-бензохинона, который является таутомером *п*-нитрозофенола.

3. Диеновый синтез. Хиноны являются активными диенофилами и их часто используют для построения полициклических систем:



5. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ХИНОНОВ И КРАСИТЕЛИ СО СТРУКТУРНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ХИНОНОВ

п-Бензохинон представляет собой желтое кристаллическое вещество со своеобразным запахом, напоминающим запах хлора; т. пл. 116 °С. Получают его окислением анилина оксидом хрома CrO_3.

Используют *п*-бензохинон для получения гидрохинона, в качестве промежуточного продукта для дальнейших синтезов и окислителя органических соединений.

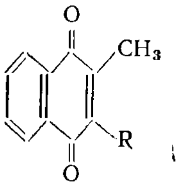
п-Хлоранил — желтое кристаллическое вещество со слабым своеобразным запахом; т. пл. 290 °С, легко возгоняется. Получают хлорированием фенола или анилина в растворе серной кислоты.

Применяют *п*-хлоранил в качестве сильного окислителя и дегидрирующего реагента и как исходное для получения красителей.

1,4-Нафтохинон — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 128 °С. Получают окислением нафталина. Используют в синтезах красителей.

Важное значение имеют некоторые производные 2-метил-1,4-нафтохинона. Эти соединения способствуют свертыванию крови (коагулянты крови) и их называют *витаминами К*. Так, важное значе-

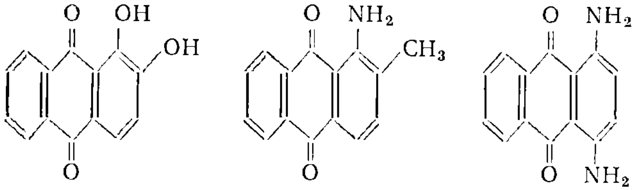
ние имеет витамин K_1, или *фитохинон*:



(здесь R =
$= CH_2CH{=}C{-}CH_2CH_2CH_2CHCH_2CH_2CH_2CHCH_2CH_2CH_2CHCH_3)$, где у каждого из четырёх выделенных атомов C (C, CH, CH, CH) стоит боковая группа CH_3

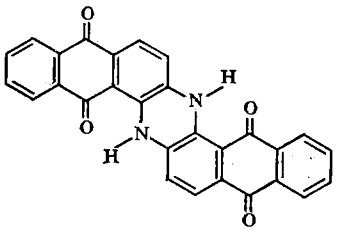
9,10-Антрахинон представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 286 °С. Получают из бензола и фталевого ангидрида. Используют для синтеза красителей.

Антрахиноновые красители представляют собой производные антрахинона с электронодонорными группами (OH, NH_2, NHR, NR_2). Например, 1,2-дигидроксиантрахинон (ализарин) является протравным красителем, который с ионами металлов образует окрашенные внутренние комплексы. Соли алюминия образуют ярко-красный комплекс, соли Fe (III) — фиолетовый:



ализарин　　дисперсный оранжевый　　дисперсный фиолетовый

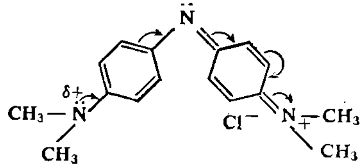
Аминоантрахиноны используются в качестве дисперсных красителей и исходных для получения светостойких кубовых красителей, например индантрона:



индантрон (кубовый синий О)

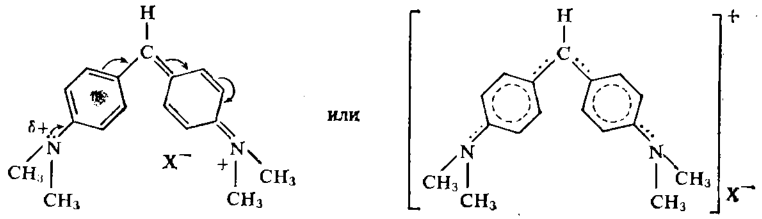
Красители со структурным элементом хинона. Известно множество практически важных красителей, в строении молекул которых формально можно разглядеть хиноидную структуру. К таким красителям принадлежат хинониминные, дифенилметановые, трифенилметановые и ряд гетероциклических соединений (ксантена, акридина, оксазина, тиазина).

Хинониминные красители являются производными дифениламина и содержат большую сопряженную систему, например:



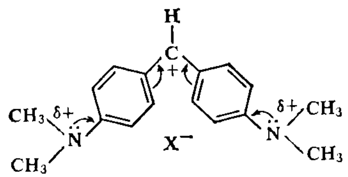
зеленый Биндшедлера

Дифенилметановые катионные красители являются производными дифенилметилкатиона, стабилизированного электронодонорными аминогруппами. Для изображения их строения применяют хиноидные структуры или пишут выравненные связи:

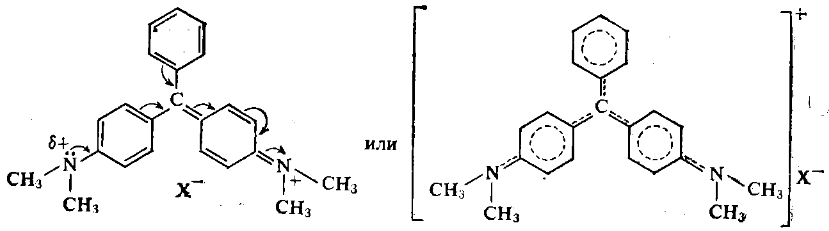


синий Михлера

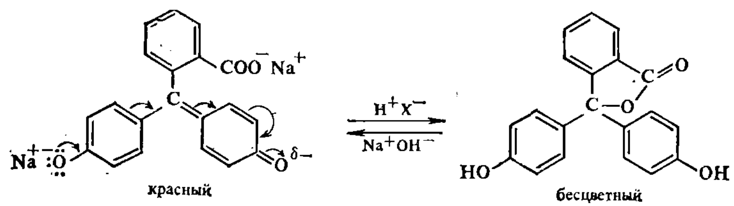
Возможен и третий способ написания — с катионным центром на углеродном атоме метанового фрагмента, но это менее наглядно:



Трифенилметановые красители могут быть катионными и анионными и соответственно содержат в молекулах амино- или гидроксильные группы:



малахитовый зеленый

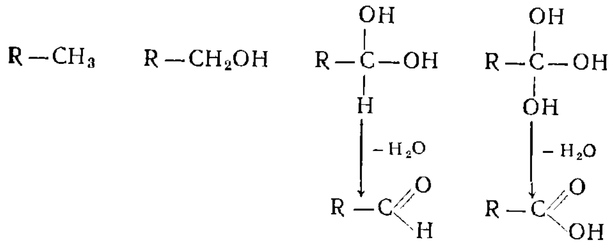


фенолфталеин

Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновые кислоты $R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O-H\end{smallmatrix}$ являются производными углеводородов, содержащими в молекуле группировку COOH, называемую *карбоксильной группой.*

Карбоксильная группа — наиболее «окисленная» характеристическая (функциональная) группа. Это можно легко проследить в ряду алкан — спирт — альдегид — кислота, получающемся при замещении атомов водорода в алкане на гидроксильные группы (увеличивается число связей C—O):



Карбоновые кислоты подразделяются в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле и природы углеводородного остатка. В классе карбоновых кислот обычно рассматривают также производные карбоксильной группы (функциональные производные карбоновых кислот и замещенные карбоновые кислоты — производные карбоновых кислот, содержащие и другие функциональные группы).

Здесь рассмотрены следующие подгруппы:

1) монокарбоновые кислоты (насыщенные, ненасыщенные, аренкарбоновые кислоты);

2) дикарбоновые и поликарбоновые кислоты (насыщенные, ненасыщенные, аренди- и поликарбоновые кислоты);

3) функциональные производные карбоновых кислот (ацилгалогениды, ангидриды, сложные эфиры, амиды, иминоэфиры, амидины, тиокислоты и дитиокислоты, пероксикарбоновые кислоты, нитрилы, изоцианиды);

4) производные карбоновых кислот, содержащие различные функциональные группы (галогенкарбоновые кислоты, гидроксикарбоновые кислоты, аминокарбоновые кислоты, оксокарбоновые кислоты);

5) производные угольной кислоты, которые формально могут быть причислены к производным карбоновых кислот.

Глава XXXI

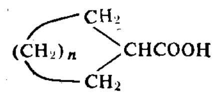
МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Монокарбоновые кислоты обычно подразделяют в зависимости от природы углеводородного остатка:

а) насыщенные монокарбоновые кислоты (производные алканов и циклоалканов):

$C_nH_{2n+1}COOH$



б) ненасыщенные монокарбоновые кислоты (производные алкенов, алкинов, алкадиенов и других ненасыщенных углеводородов): $C_nH_{2n-1}COOH$, $C_nH_{2n-3}COOH$ и др.;

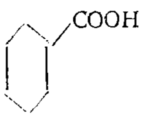
в) аренмонокарбоновые кислоты ArCOOH, $ArCH_2COOH$, ArCH=CHCOOH.

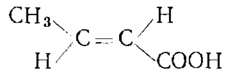
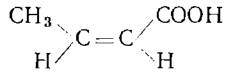
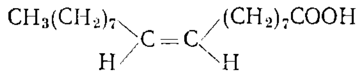
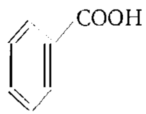
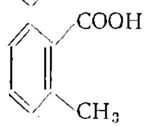
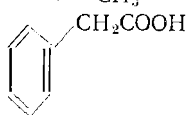
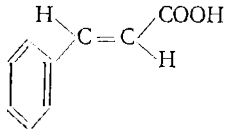
Названия карбоновых кислот образуют от названий родоначальных углеводородов с тем же числом атомов углерода, считая и атом углерода карбоксильной группы, и окончания *-овая кислота.* Нумерацию начинают от атома углерода карбоксильной группы. Если таким путем образовать название сложно, применяют второй способ. Название карбоновой кислоты образуют от названия углеводорода, содержащего карбоксильную группу в качестве заместителя, и окончания *карбоновая кислота.* Первый или меньший номер получает тот атом углерода, у которого находится карбоксильная группа (табл. 42).

Многие карбоновые кислоты сохраняют тривиальные названия.

Отняв у карбоновой кислоты группу OH, получают остаток карбоновой кислоты — *ацильную группу* $R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$ или RCO—. Названия ацильных групп образуют из названий соответствующих карбоновых кислот, наиболее часто из тривиальных латинских названий,

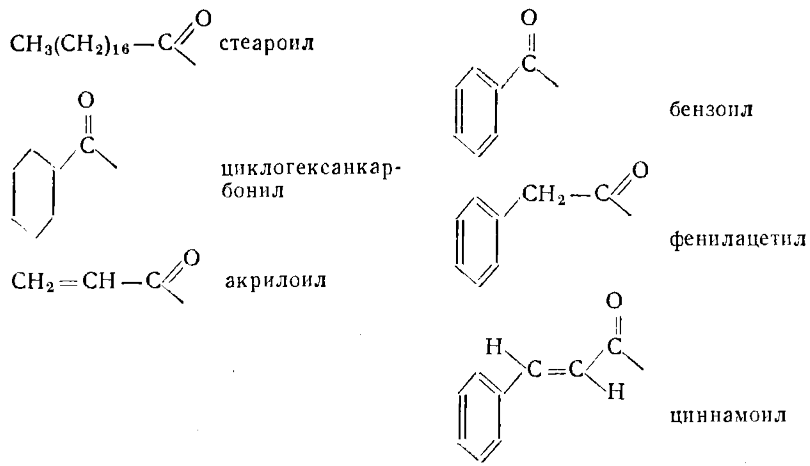
Таблица 42. **Примеры номенклатуры монокарбоновых кислот**

Формула	Название: тривиальное	Название: с окончанием *-овая кислота*	Название: с окончанием *-карбоновая кислота*
$HCOOH$	Муравьиная кислота	Метановая кислота	
CH_3COOH	Уксусная кислота	Этановая кислота	Метанкарбоновая кислота (название не применяют)
CH_3CH_2COOH	Пропионовая кислота	Пропановая кислота	
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Масляная кислота	Бутановая кислота	
$CH_3CH(CH_3)COOH$	Изомасляная кислота	2-Метилпропановая кислота	
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	Валериановая кислота	Пентановая кислота	
$CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$	Изовалериановая кислота	3-Метилбутановая кислота	
$CH_3C(CH_3)_2COOH$	Пиваловая кислота	2,2-Диметилпропановая кислота	2-Метилпропанкарбоновая-2 кислота
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Капроновая кислота	Гексановая кислота	
$CH_3(CH_2)_5COOH$	Энантовая кислота	Гептановая кислота	
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Пальмитиновая кислота	Гексадекановая кислота	
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Стеариновая кислота	Октадекановая кислота	
			Циклогексанкарбоновая кислота
$CH_2=CHCOOH$	Акриловая кислота	Пропеновая кислота	Этиленкарбоновая кислота
$CH_2=C(CH_3)COOH$	Метакриловая кислота	2-Метилпропеновая кислота	Пропенкарбоновая-2 кислота

Формула	Название: тривиальное	Название: с окончанием *-овая кислота*	Название: с окончанием *-карбоновая кислота*
	Кротоновая кислота	*транс*-Бутен-2-овая кислота	
	Изокротоновая кислота	*цис*-Бутен-2-овая кислота	
	Олеиновая кислота	*цис*-Октадецен-9-овая кислота	
$HC\equiv CCOOH$	Пропиоловая кислота	Пропиновая кислота	Ацетиленкарбоновая кислота
	Бензойная кислота		Бензолкарбоновая кислота
	*о*-Толуиловая кислота		*о*-Толуолкарбоновая кислота
	Фенилуксусная кислота	Фенилэтановая кислота	
	Коричная кислота	*транс*-3-Фенилпропеновая кислота	

если такие имеются. Ниже приведены названия наиболее часто встречающихся ацильных групп:

$H-C(=O)-$	формил	$CH_3CH(CH_3)-C(=O)-$	изобутирил
$CH_3-C(=O)-$	ацетил	$CH_3CH_2CH_2CH_2-C(=O)-$	валерил
$CH_3CH_2-C(=O)-$	пропионил	$(CH_3)_3C-C(=O)-$	пивалоил
$CH_3CH_2CH_2-C(=O)-$	бутирил		



Отнятием от карбоксильной группы водородного атома получают *ацилоксигруппу* $R-C(=O)-O-$.

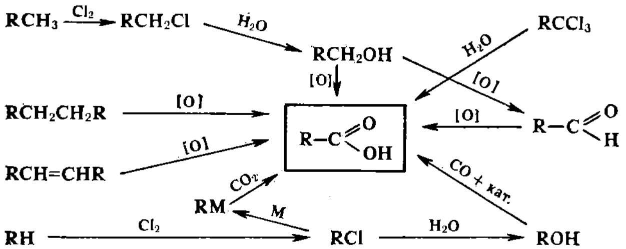
Остаток $-CH_2COOH$ называют *карбоксиметильной (оксикарбонилметильной) группой.*

А. НАСЫЩЕННЫЕ МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Монокарбоновые кислоты получают окислением органических соединений, гидролизом галогенпроизводных, путем превращения металлорганических соединений. Промышленно важным методом является реакция карбонилирования спиртов, эфиров, галогенуглеводородов. Известны также многие специфические методы получения карбоновых кислот.

Приведенная ниже упрощенная схема хорошо иллюстрирует генетическую связь между углеводородами, галогенпроизводными, спиртами, альдегидами и карбоновыми кислотами:



1. Реакции окисления. Конечным продуктом окисления многих органических соединений являются карбоновые кислоты. Для окисления используют как кислород (воздух) в присутствии катализа-

торов (соли Co, Mn), так и другие неорганические (H_2O_2, CrO_3, $KMnO_4$, MnO_2, HNO_3, NO_2) и органические (пероксикарбоновые кислоты, гидропероксиды) окислители. Реакции рассмотрены в предыдущих главах.

2. Реакции гидролиза. Карбоновые кислоты обычно получают гидролизом соединений, содержащих трихлорметильную группу и цианогруппу (нитрилы) (гл. XXXIII.К.3), иногда гидролизом сложных эфиров и амидов:

$$R-CCl_3 \xrightarrow[OH^- \text{ или } H^+]{H_2O} [R-C(OH)_3] \longrightarrow R-C(=O)OH + H_2O$$

$$R-C\equiv N \xrightarrow[H^+ \text{ или } OH^-]{H_2O} R-C(=O)OH + NH_3$$

3. Металлорганический синтез. Активные металлорганические соединения реагируют с CO_2 и образуют карбоксилаты — соли карбоновых кислот:

$$R-MgX + CO_2 \longrightarrow RCOOMgX \xrightarrow{H^+X^-} RCOOH + MgX_2$$

4. Реакции карбонилирования. Оксид углерода (II) в присутствии специальных катализаторов при повышенной температуре и лучше под давлением реагирует со спиртами, галогенуглеводородами, простыми и сложными эфирами с образованием карбоновых кислот:

$$R-X + CO \xrightarrow[H_2O]{\text{Кат.}} R-COOH$$

($X = OH$, галоген, OR, $OOCR^1$).

В качестве катализаторов применяют карбонилы кобальта $HCo(CO)_4$ и родия $Rh(CO)L_3$, $Rh(CO)_2L_2$, температура реакции 100—200 °С, давление от атмосферного (0,1 МПа) до 20 МПа (200 атм). Карбонилы родия являются более эффективными.

В присутствии катализатора происходит алкилирование молекул оксида углерода CO (см. гл. XIV. А.4).

Алкены в этих условиях также дают карбоновые кислоты. При карбонилировании алкенов в присутствии водорода получаются альдегиды (гл. II.4.3)

$$CH_2=CH_2 + CO \xrightarrow{\text{Кат.}} \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2C(=O)OH \\ \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2C(=O)H \end{cases}$$

Реакции карбонилирования являются промышленными способами получения ряда кислот (см. ниже).

Для получения карбоновых кислот применяется также ряд специфических методов, часть из которых уже рассмотрена (реакция

Арндта — Эйстерта, присоединение воды к кетенам, перегруппировка α-дикетонов, перегруппировка Фаворского). Карбоновые кислоты образуются при гидролизе сложных эфиров и амидов, полученных специфическими реакциями (например, окисление кетонов по Байеру — Виллигеру, с. 596, реакция Тищенко, с. 454, перегруппировка Бекмана, с. 471).

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

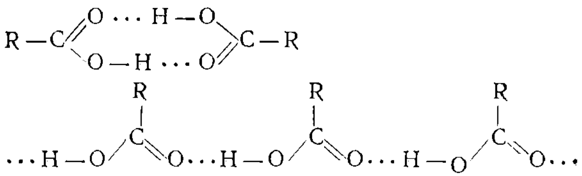
Насыщенные монокарбоновые кислоты представляют собой бесцветные жидкие или кристаллические вещества с острым своеобразным запахом, высшие карбоновые кислоты (C_{15}—C_{18}) имеют слабый запах стеарина.

Они имеют весьма высокие температуры кипения (см. табл. 43), что свидетельствует о значительной межмолекулярной ассоциации

Таблица 43. **Физические константы некоторых насыщенных монокарбоновых кислот**

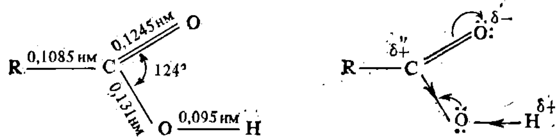
Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}
HCOOH	8,4	100,7	1,22
CH_3COOH	16,6	118,1	1,049
CH_3CH_2COOH	—22,4	141,1	0,992
$CH_3CH_2CH_2COOH$	—7,9	163,5	0,959
$CH_3CH(CH_3)COOH$	—47	154,4	0,949
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	—34,5	187	0,942
$CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$	—37,6	176,7	0,937 (15 °C)
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	64	271 (13,3 кПа)	0,853 (62 °C)
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69,4	291 (13,3 кПа)	0,847 (69 °C)

вследствие образования межмолекулярных водородных связей, причем образуются как циклические димеры, так и линейные олигомеры:



Электронографическое изучение карбоновых кислот показало, что в их молекуле имеются карбонильная и гидроксильная группы, при этом связь C=O длиннее, чем в кетонах, а связь C—O короче, чем в спиртах. Это свидетельствует о взаимодействии электронных

систем атома кислорода и C=O-группы:

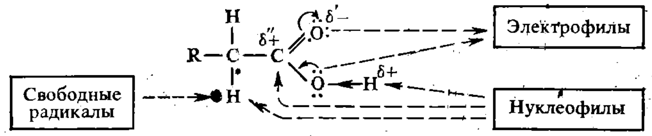


Неподеленная пара электронов кислородного атома гидроксильной группы взаимодействует с π-электронами карбонильной группы, поэтому проявляет донорный эффект (+M). Это увеличивает полярность связи O—H, но в то же время в некоторой степени уменьшает положительный заряд по сравнению с карбонильными соединениями на углеродном атоме. Одновременно действует электроноакцепторный индуктивный эффект (—*I*) кислородных атомов.

Следовательно, в карбоксильной группе имеются сильно поляризованные положительно водородный атом и углеродный атом, которые являются электрофильными центрами, и неподеленные электронные пары двух кислородных атомов, которые являются нуклеофильными центрами. Предполагают, что кислородный атом карбонильной группы имеет более нуклеофильный характер.

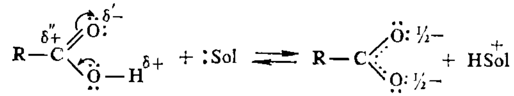
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для монокарбоновых кислот характерна многосторонняя реакционная способность. Главным образом это определяется реакциями карбоксильной группы (отщепление и присоединение протона, нуклеофильные реакции у карбонильной группы):

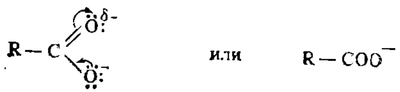


Известны также реакции замещения у α-углеродного атома. Возможен термический разрыв связей (декарбоксилирование, образование кетенов) и другого типа разрушения карбоксильной группы.

1. Кислотность и основность. Карбоновые кислоты обладают кислыми свойствами, что и отражено в названии. В растворах происходит ионизация с образованием сольватированного протона и аниона — *карбоксилат-иона*:

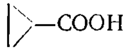
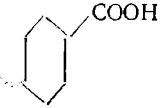


Карбоксилат-ион построен симметрично и имеет систему сопряженных связей. Обычно его изображают проще:



В строении карбоксилат-иона много общего со строением нитрогруппы.

Ниже приведены константы ионизации некоторых карбоновых кислот в водных растворах в единицах pK_a (H_2O, 25 °C)

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
HCOOH	3,75	$(CH_3)_3CCOOH$	5,03
CH_3COOH	4,76		4,83
CH_3CH_2COOH	4,87		4,90
$CH_3CH_2CH_2COOH$	4,82		

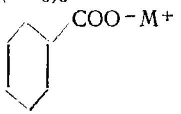
Наиболее сильной из монокарбоновых кислот является муравьиная. Введение алкильных групп уменьшает кислотность, что объясняется электронодонорным действием алкильных групп.

В водных растворах соли карбоновых кислот частично гидролизуются:

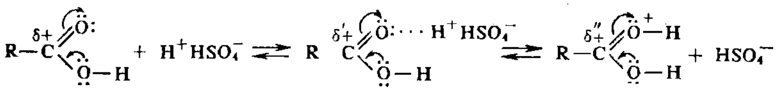
$$RCOO^-Na^+ + H_2O \rightleftarrows RCOOH + Na^+OH^-$$

Для названия солей карбоновых кислот применяют тривиальные латинские названия кислот. Если таких названий нет, используют названия с суффиксом-*карбоксилат* (табл. 44).

Таблица 44. **Примеры номенклатуры солей карбоновых кислот**

Карбоксилат	Название солей
$HCOO^-M^+$	Формиаты
$CH_3COO^-M^+$	Ацетаты
$CH_3CH_2COO^-M^+$	Пропионаты
$CH_3CH_2CH_2COO^-M^+$	Бутираты
$CH_3CH(CH_3)COO^-M^+$	Изобутираты
$CH_3CH_2CH_2CH_2COO^-M^+$	Валераты
$(CH_3)_3CCOO^-M^+$	Пивалаты
	Циклогексанкарбоксилаты

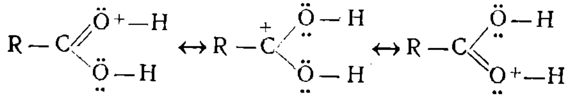
В кислой среде (pH<3) ионизация кислот практически не происходит, а может осуществиться присоединение протона к карбонильной группе:



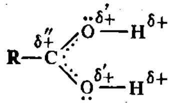
($\delta < \delta' < \delta''$)

Вначале образуются прочные водородные связи $C=\ddot{O}:\cdots H^+$, но при увеличении кислотности среды растет концентрация протонированной карбоновой кислоты.

Образование водородной связи и тем более протонированной формы значительно увеличивает положительный заряд на углеродном атоме карбонильной группы и электрофильность этой группы. Это можно изобразить при помощи резонансных структур:



В протонированной форме оба кислородных атома фактически становятся одинаковыми:



($2\delta + 2\delta' + \delta'' = 1$)

Основность карбоновых кислот ($pK_{BH^+} \approx -6$) сравнима с основностью кетонов ($pK_{BH^+} \approx -6. . .-8$), но значительно ниже основности простых эфиров ($pK_{BH^+} = -2...-4$).

Так, в растворе 1 моль/л серной кислоты концентрация протонированной формы карбоновой кислоты не превышает 0,001 %, а в растворе 70 %-ной серной кислоты протонировано около 50 % карбоновой кислоты.

Несмотря на малую концентрацию протонированной формы, присутствие небольших количеств сильных кислот исключительным образом влияет на реакционную способность карбоновых кислот (образование сложных эфиров и др.). Очевидно, большую роль играет также образование водородной связи.

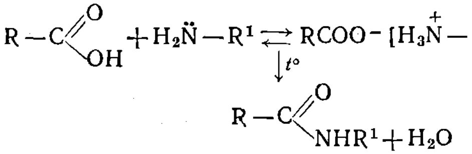
2. Реакции с нуклеофильными реагентами у атома углерода карбонильной группы. Нуклеофилы, являющиеся сильными основаниями, как правило, с карбоновыми кислотами образуют соли. Слабоосновные нуклеофильные реагенты могут присоединяться к карбонильной группе и в конечном счете образуются производные карбоновых кислот, происходит *ацилирование* нуклеофильного реагента. Механизм присоединения подобен механизму реакций кетонов. В большинстве случаев эта реакция катализируется сильными кислотами.

H-Н у к л е о ф и л ы (комплексные гидриды) при взаимодействии с карбоновыми кислотами выделяют водород и образуют карбоксилаты, которые в избытке реагента и при более жестких условиях восстанавливаются до первичных спиртов:

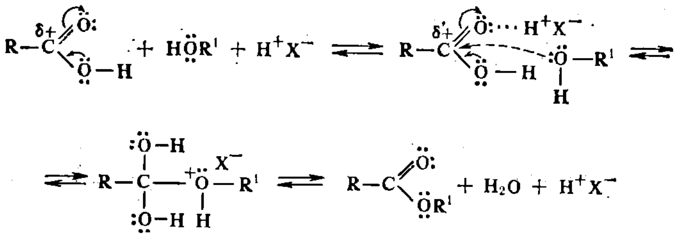
$$RCOOH + NaBH_4 \longrightarrow RCOO^-Na^+ + H_2 + BH_3 \xrightarrow{NaBH_4} RCH_2OH$$

N-Н у к л е о ф и л ы (аммиак, амины, гидразин и др.) при взаимодействии с карбоновыми кислотами, как правило, образуют аммониевые карбоксилаты и только при повышенных температурах происходит присоединение к карбонильной группе и получаются

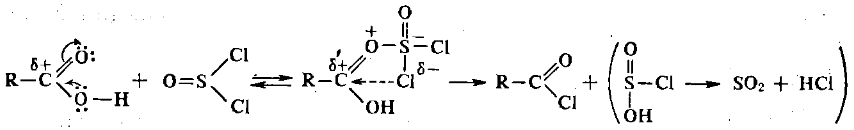
амиды:



О-Нуклеофилы нейтрального характера, например спирты, реагируют в присутствии кислого катализатора и образуют сложные эфиры:

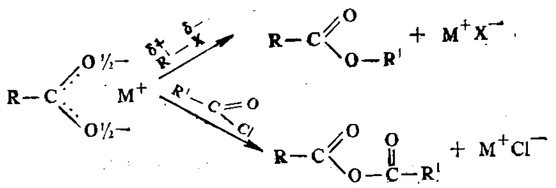


Нуклеофилы — галогенид-ионы с карбоновыми кислотами не реагируют. Только при использовании специальных реагентов (PCl_3, PCl_5, PBr_3, $SOCl_2$) удается осуществить реакцию и получить ацилгалогениды. Примером может служить реакция с $SOCl_2$, в которой вначале происходит присоединение к атому кислорода:



3. Взаимодействие с электрофильными реагентами. Карбоновые кислоты как очень слабые нуклеофилы взаимодействуют только с особенно сильными реагентами, присоединение происходит по кислородному атому.

Для осуществления реакции с более слабыми электрофильными реагентами необходимо карбоксильную группу активировать, что осуществляется превращением ее в карбоксилат-ион. Тогда можно осуществить реакции алкилирования, ацилирования и др.

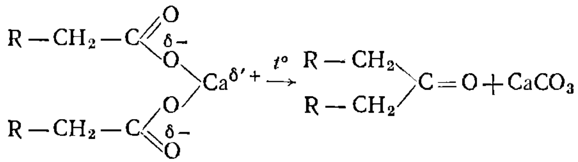


4. Реакции у α-углеродного атома. Водородные атомы у α-углерода более подвижны, чем другие водородные атомы углеродной

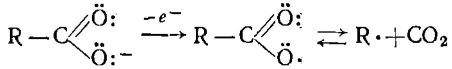
цепи. Возможно его замещение, например, галогеном (гл. XXXIV, А. 1).

5. Распад карбоксильной группы. При нагревании солей карбоновых кислот, особенно в присутствии щелочи, до 300 °С и выше образуются углеводороды, происходит *декарбоксилирование* (гл. I.2).

При нагревании солей Ca, Ba, Th или Ce насыщенных карбоновых кислот в большинстве случаев образуются кетоны. В этом случае происходит внутримолекулярное ацилирование образующегося карбаниона:



Декарбоксилирование происходит при окислении карбоксилат-иона, которое осуществляется как электрохимически (гл. I.2), так и химически:

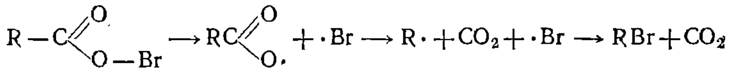


Свободный карбоксильный радикал (ацилоксил) декарбоксилируется легче, чем карбоксилат-ион.

Декарбоксилирование происходит также при взаимодействии серебряных или ртутных солей карбоновых кислот с иодом или бромом. Продуктом реакции является галогеналкан (реакция Хунсдиккера):

$$RCOOAg + Br_2 \longrightarrow RBr + CO_2 + AgBr$$

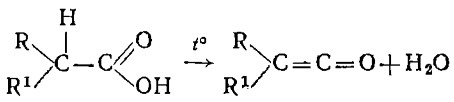
Предполагают, что промежуточным продуктом является гипогалогенит, который распадается на радикалы:



Реакцию можно осуществить без выделения чистых солей:

$$2RCOOH + HgO + 2Br_2 \longrightarrow 2RBr + HgBr_2 + 2CO_2 + H_2O$$

Пиролиз карбоновых кислот при 700—800 °С дает кетены:



4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Муравьиная кислота — бесцветная едкая жидкость с острым запахом, смешивающаяся с водой. Впервые выделена в XVII в. из красных муравьев перегонкой с водяным паром. В природе встречается в свободном состоянии также в крапиве.

Получают муравьиную кислоту из гидроксида натрия и оксида углерода нагреванием под давлением:

$$Na^+OH^- + CO \xrightarrow[0{,}5-1{,}0\ \text{МПа}]{100-105\ °C} HCOO^-Na^+ \xrightarrow{H_2SO_4} HCOOH$$

Оксид углерода и спирты в присутствии алкоксидов образуют сложные эфиры муравьиной кислоты:

$$CO + ROH \xrightarrow[3{,}0\ \text{МПа}]{RO^-Na^+,\ 80\ °C} HCOOR$$

Муравьиная кислота в отличие от всех других карбоновых кислот содержит атом водорода у углеродного атома, формально группу $H-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}$ в молекуле муравьиной кислоты можно рассматривать как альдегидную группу. Вследствие этого муравьиная кислота обладает восстанавливающими свойствами, при действии окислителей превращается в CO_2 и H_2O:

$$H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow{[O]} HO-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightleftarrows CO_2 + H_2O$$

Своеобразной реакцией муравьиной кислоты является распад на CO и H_2O при взаимодействии с концентрированной серной кислотой:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

Муравьиная кислота широко используется в органическом синтезе, например для получения формамида, диметилформамида, щавелевой кислоты.

Уксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом и кислым вкусом, неограниченно смешивающуюся с водой. Безводную уксусную кислоту называют «ледяной», так как при 16 °С она замерзает и образует кристаллы, подобные льду. Обычная уксусная кислота, содержащая 2—3% воды, замерзает при температуре ниже 13 °С.

Уксусная кислота известна издавна. Ее разбавленные водные растворы образуются при брожении вина. При перегонке водных растворов получают приблизительно 80%-ную кислоту («уксусную эссенцию»), которую применяют для пищевых целей.

Синтетическую уксусную кислоту для нужд химической промышленности получают различными методами. Один из методов заключается в окислении уксусного альдегида, который, в свою очередь, получают из этилена окислением в присутствии $PdCl_2$ или из ацетилена:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O;\ O_2]{PdCl_2;\ CuCl_2} CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} \xleftarrow{H_2O;\ \text{Кат.}} HC{\equiv}CH$$

$$\downarrow O_2;\ \text{Кат.}$$

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{\text{Кат.};\ t°} CH_3COOH \xleftarrow{O_2;\ \text{Кат.}} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Второй метод заключается в карбонилировании метанола. Третий метод — каталитическое окисление бутана (гл. I.4).

Уксусную кислоту используют в качестве растворителя и как исходное вещество для синтеза производных уксусной кислоты (ацетилхлорида, ацетангидрида, амидов, сложных эфиров). Соли уксусной кислоты (ацетаты) применяют в текстильной промышленности в качестве протравителей и в синтезе как основные катализаторы.

Масляная кислота — бесцветная жидкость с острым запахом, при большом разбавлении для нее характерен неприятный запах старого сливочного масла и пота.

Масляная кислота встречается в природе в виде сложных эфиров; эфиры глицерина и масляной кислоты входят в состав жиров и сливочного масла. Масляную кислоту получают окислением бутанола-1 или карбонилированием пропанола-1. Используют в органическом синтезе для получения ароматных сложных эфиров.

Изовалериановая кислота — бесцветная жидкость с острым запахом, в разбавленном виде имеет своеобразный запах валерианы.

Встречается в природе в корнях валерианы. Синтетически ее получают окислением изоамилового спирта или карбонилированием изобутилового спирта. Используют в синтезе лекарственных веществ и ароматных эссенций.

Пальмитиновая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом стеарина, в воде не растворяется. Широко распространена в природе, в виде сложных эфиров с глицерином входит в состав жиров.

Получают пальмитиновую кислоту обработкой жиров щелочью (гидролиз, омыление). При этом образуются соли (пальмитаты), после подкисления которых осаждается сама кислота.

Пальмитиновая кислота и ее производные используются в качестве поверхностно-активных веществ (моющих средств и др.). Ее натриевая соль называется мылом.

Стеариновая кислота — бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом стеарина. Ее эфиры с глицерином входят в состав жиров.

Получают стеариновую кислоту омылением жиров. Обычно образуется смесь стеариновой и пальмитиновой кислот, которую можно разделить на составные части.

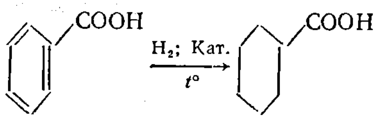
Стеариновую кислоту в смеси с пальмитиновой используют в производстве свечей, их натриевые соли являются обыкновенным мылом. В органическом синтезе стеариновую кислоту используют для получения других поверхностно-активных веществ.

Производные пальмитиновой и стеариновой кислот принадлежат к важным природным веществам — *липидам*.

Циклогексанкарбоновая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с запахом пота, т. пл. 31 °С, т. кип. 233 °С:



Получают ее каталитическим гидрированием бензойной кислоты:



Используют для синтеза капролактама (гл. XXXIII. Д. 4).

Б. НЕНАСЫЩЕННЫЕ МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для синтеза ненасыщенных монокарбоновых кислот можно использовать почти все методы получения насыщенных кислот. Известны также специфические методы (карбонилирование алкинов, реакции отщепления, реакция Виттига, Кневенагеля и др.).

1. Окисление. Ненасыщенные монокарбоновые кислоты получают окислением ненасыщенных спиртов или альдегидов в мягких условиях:

$$RCH{=}CH(CH_2)_nCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCH{=}CH(CH_2)_nCOOH$$

$$RCH{=}CH(CH_2)_nC\begin{smallmatrix}{\nearrow}O\\ {\searrow}H\end{smallmatrix} \xrightarrow{[O]} RCH{=}CH(CH_2)_nCOOH$$

$$RC{\equiv}C(CH_2)_nCH_2OH \xrightarrow{[O]} RC{\equiv}C(CH_2)_nCOOH$$

В отдельных случаях удается окислить также алкены кислородом воздуха в присутствии специальных катализаторов:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[\text{Кат.}]{O_2;\ t^\circ} CH_2{=}CHCOOH$$

2. Карбонилирование. Алкины легко реагируют в CO в присутствии карбонилов металлов в водной среде и образуют α, β-ненасыщенные монокарбоновые кислоты (В. Реппе):

$$RC{\equiv}CR^1 \xrightarrow[H_2O]{CO;\ Ni(CO)_4} RCH{=}\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{C}}{-}COOH$$

3. Реакции отщепления. Галогенкарбоновые, гидроксикарбоновые кислоты и их сложные эфиры могут быть превращены в ненасыщенные монокарбоновые кислоты реакциями отщепления. В основном это относится к получению α, β-ненасыщенных карбоновых кислот:

$$R\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH \xrightarrow{Na^+OH^-} RCH{=}CHCOOH \quad (X = \text{галоген})$$

$$R\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow{Na^+OH^-} RC{\equiv}CCOOH$$

$$RCH_2\underset{\displaystyle OOCCH_3}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow[\text{Кат.}]{t^\circ} RCH{=}CHCOOH + CH_3COOH$$

4. Реакция Виттига. Алкоксикарбонилфосфораны легко реагируют с альдегидами и образуют сложные эфиры ненасыщенных монокарбоновых кислот (гл. XIII. 3):

$$R^1{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow}O\\ {\searrow}H\end{smallmatrix} + (C_6H_5)_3\overset{\delta+}{P}{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{\delta-}{C}}}COOCH_3 \longrightarrow R^1CH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}COOCH_3 + (C_6H_5)_3PO$$

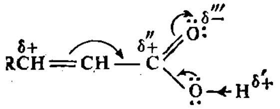
Реакцию используют для синтеза природных ненасыщенных кислот.

5. Синтезы с малоновой кислотой. Альдегиды конденсируются с малоновой кислотой в присутствии оснований (реакция Кневенагеля, см. гл. XXXII. А.3).

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. СТРОЕНИЕ

Ненасыщенные монокарбоновые кислоты являются бесцветными жидкостями или низкоплавкими кристаллическими веществами; простейшие их представители растворимы в воде и имеют острый раздражающий запах.

Особое место занимают α, β-ненасыщенные карбоновые кислоты, в молекулах которых имеется сопряженная система. В результате этого происходит поляризация двойной связи:



Если двойная или тройная связь удалена от карбоксильной группы, сопряженная система не образуется.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Кислотность. α,β-Ненасыщенные монокарбоновые кислоты, особенно с тройной связью, являются более сильными кислотами по сравнению с насыщенными. Это объясняется образованием сопряженной системы и изменением состояния гибридизации α-углеродного атома.

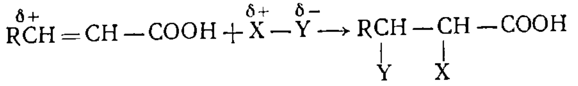
Значение pK_a (H_2O) некоторых ненасыщенных монокарбоновых кислот (для сравнения: pK_a (H_2O) для CH_3CH_2COOH равен 4,87):

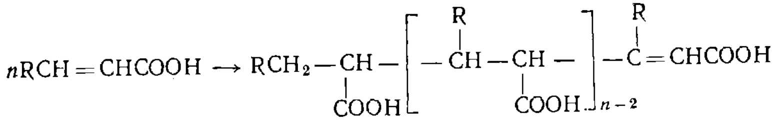
Кислота	pK_a (H_2O)
$CH_2{=}CHCOOH$	4,26
$HC{\equiv}CCOOH$	1,84
$CH_3C{\equiv}CCOOH$	2,6
$CH_3CH{=}CHCH_2COOH$	4,51

2. Реакции карбоксильной группы. Ненасыщенные монокарбоновые кислоты образуют обычные функциональные производные.

3. Реакции в углеводородном остатке. Для ненасыщенных монокарбоновых кислот характерны все реакции алкенов (алкинов),

например реакции присоединения и полимеризации:





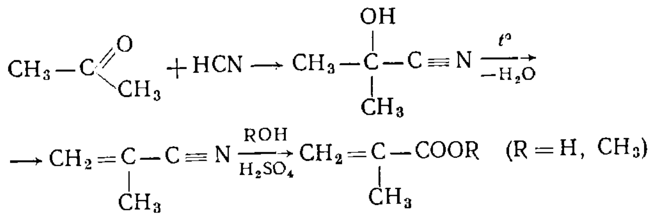
Наиболее легко полимеризуются α, β-ненасыщенные монокарбоновые кислоты, что связано с увеличенной стабильностью свободного радикала $RCH_2\dot{C}HCOOH$ ввиду делокализации неспаренного электрона в карбоксильной группе.

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Акриловая кислота — бесцветная жидкость с острым запахом; т. пл. 13°C, т. кип. 141 °C, хорошо растворима в воде. Ее получают из ацетилена и $Ni(CO)_4$ в водной среде или каталитическим окислением пропена.

Акриловая кислота легко полимеризуется, на чем основано ее использование в промышленности полимерных материалов. Наиболее важными являются производные акриловой кислоты — сложные эфиры, амид, нитрил (гл. XXXIII. К.4).

Метакриловая кислота (α-метилакриловая кислота) — бесцветная жидкость с т. кип. 160,5°C. Кислоту и ее сложные эфиры получают из ацетона и цианистого водорода:



Метакриловая кислота легко полимеризуется. В промышленности полимеров применяется ее метиловый эфир.

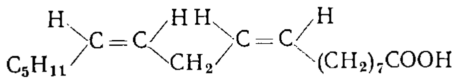
Олеиновая кислота (*цис*-октадецен-9-овая кислота) представляет собой маслянистую бесцветную жидкость; т. пл. 16°C, т. кип. 225 °C (1,33 кПа).

Распространена в природе, в виде сложных эфиров глицерина входит в состав растительных масел. Например, оливковое масло содержит 70—85% триолеата глицерина.

Получают олеиновую кислоту гидролизом (омылением) растительных масел. Ее сложные эфиры используют в производстве лаков и красок. Соли олеиновой кислоты являются мылами.

Линолевая кислота (*цис-цис*-октадекадиен-9,12-овая кислота) — бесцветная маслянистая жидкость, т. пл. — 5 °C, т. кип. 230 °C

(15 мм рт. ст.) В виде сложных эфиров глицерина входит в состав растительных масел, например соевого и конопляного. Линолевая кислота является также составной частью важных для жизнедеятельности организма человека и животных веществ — *фосфолипидов*, она является *незаменимой жирной кислотой*

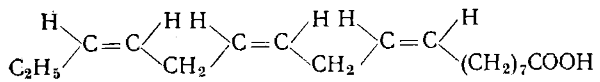


Ненасыщенные кислоты с системой связей $CH{=}CHCH_2CH{=}CH$ организм человека сам синтезировать не может и должен получать их готовыми с пищей, поэтому они называются незаменимыми. Эти кислоты необходимы для построения клеточных стенок (мембран).

Линолевая кислота легко окисляется, при соприкосновении с воздухом происходит постепенное автоокисление (превращения в группировке $CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH$).

Сложные эфиры линолевой кислоты применяют в производстве лаков, красок и эмалей. Эфиры на воздухе постепенно полимеризуются, что вызывается автоокислением, и образуют прозрачные пленки — их называют высыхающими маслами.

Линоленовая кислота (октадекатриен-9,12,15-овая кислота)



является бесцветной маслянистой жидкостью с т. пл. 11 °C. В виде сложных эфиров глицерина содержится в льняном масле. Линоленовая кислота является незаменимой жирной кислотой. Сложные эфиры линоленовой кислоты используют в производстве лаков и красок (высыхающие масла).

В. АРЕНМОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

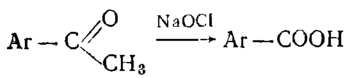
1. Реакции окисления. Алкиларены, главным образом метиларены, являются основным сырьем для получения аренкарбоновых кислот с карбоксильной группой непосредственно у бензольного цикла.

Для окисления используют обычные окислители ($KMnO_4$, CrO_3) или кислород в присутствии солей Co и Mn:

$$ArCH_3 \xrightarrow[\text{Кат.}]{O_2} ArCOOH$$

Окисление кислородом в присутствии катализатора является свободнорадикальным процессом.

Окислить можно также метиларилкетоны, лучше всего гипохлоритами:



2. Реакции гидролиза. Наиболее широко используют гидролиз нитрилов, которые получают из галогенаренов:

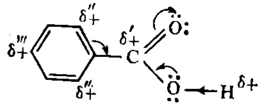
$$Ar-Br \xrightarrow{CuCN} Ar-C\equiv N \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} Ar-COOH$$

$$ArCH_2Cl \xrightarrow{KCN} ArCH_2C\equiv N \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} ArCH_2COOH$$

Кроме упомянутых методов для получения аренкарбоновых кислот могут быть использованы также другие, в том числе металлоорганический синтез, карбонилирование и др.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Аренмонокарбоновые кислоты являются бесцветными кристаллическими веществами, некоторые из них имеют слабый приятный запах. Для аренмонокарбоновых кислот с карбоксильной группой у аренового цикла характерна сопряженная система:

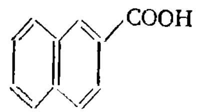
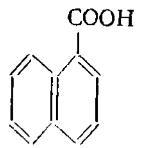


Карбоксильная группа действует как электроноакцепторная группа.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Кислотность. Аренмонокарбоновые кислоты по своей кислотности превышает α, β-ненасыщенные кислоты. Отдаление карбоксильной группы от бензольного цикла в некоторой степени уменьшает кислотность.

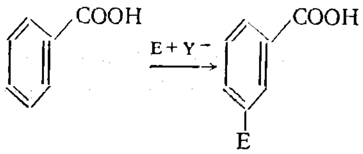
Значение $pK_a(H_2O)$ некоторых аренмонокарбоновых кислот:

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
C_6H_5COOH	4,17		4,16
$C_6H_5CH_2COOH$	4,31		
транс-$C_6H_4CH=CHCOOH$	4,44		
			3,70

2. Реакции карбоксильной группы. Для аренмонокарбоновых кислот характерны все реакции насыщенных карбоновых кислот в карбоксильной группе. Нагревание аренкарбоновых кислот в присутствии медного порошка или их солей (Ca, Cu) выше 200 °C ведет к декарбоксилированию:

$$ArCOOH \xrightarrow[Cu]{t^\circ} Ar-H+CO_2$$

3. Реакции в углеводородном остатке. Аренмонокарбоновые кислоты реагируют с электрофильными реагентами и подобно аренам дают продукты электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования). Как правило, заместитель вступает в *м*-положение:



$E=NO_2$, SO_3H и др.

Особое место занимают арилуксусные кислоты $ArCH_2COOH$, которые имеют активированную метиленовую группу благодаря влиянию групп Ar и COOH. Легко происходят галогенирование в группе CH_2 и различные реакции конденсации. Для арилуксусных кислот характерно образование карбанионных частиц. Например, с металлорганическими соединениями R — M образуются производные $Ar\overset{\delta-}{C}H(M^{\delta+})COO^-M^+$ (Д. Иванов, 1931), которые активно реагируют с различными С-электрофилами (например, альдегидами, кетонами, ангидридами кислот).

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Бензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 122 °C, хорошо кристаллизуется, легко возгоняется. Впервые была выделена из природных продуктов — бензойной смолы. В промышленности ее получают окислением толуола.

Бензойную кислоту используют как исходное вещество для получения красителей, душистых и лекарственных веществ. Она обладает бактерицидными свойствами. Бензоат натрия используют при консервировании пищевых продуктов.

Фенилуксусная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество со сладковатым навязчивым запахом; т. пл. 77°C. Получают ее гидролизом бензилцианида $C_6H_5CH_2CN$ или карбонилированием бензилхлорида $C_6H_5CH_2Cl$. Используют в органическом синтезе для получения душистых и лекарственных веществ.

Коричная кислота (*транс*-3-фенилпропеновая кислота) — бесцветное кристаллическое вещество, с т. пл. 133 °C, имеет слабый запах.

В виде сложных эфиров содержится в эфирных маслах, смолах и бальзамах. Синтетически ее получают из бензальдегида и уксусного ангидрида нагреванием в присутствии ацетата натрия (У. Перкин, 1868). Механизм реакции изложен в гл. XXXIII. Б.3.

$$C_6H_5-C\langle^{O}_{H} + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{NaOOCCH_3} C_6H_5CH=CHCOOH+CH_3COOH$$

Используют коричную кислоту в органическом синтезе для получения душистых и лекарственных веществ.

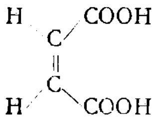
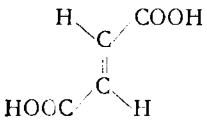
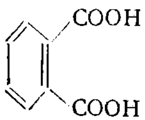
Глава XXXII

ДИКАРБОНОВЫЕ И ПОЛИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

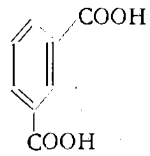
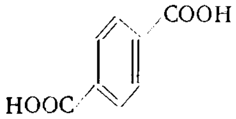
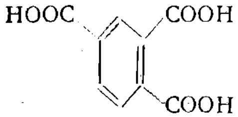
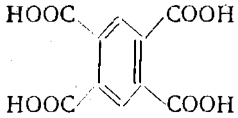
КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Ди- и поликарбоновые кислоты подразделяют в зависимости от типа углеводорода. От алканов и циклоалканов производят насыщенные ди- и поликарбоновые кислоты, от алкенов, алкинов и алкадиенов — ненасыщенные, от аренов — арендикарбоновые и аренполикарбоновые кислоты. Номенклатура аналогична номенклатуре монокарбоновых кислот. Используют также тривиальные названия (табл. 45).

Таблица 45. **Примеры номенклатуры ди- и поликарбоновых кислот**

Структурная формула	Название		
	тривиальное	с окончанием *-овая кислота*	с окончанием *-карбоновая кислота*
HOOC—COOH	Щавелевая кислота	Этандиовая кислота	
$HOOCCH_2COOH$	Малоновая кислота	Пропандиовая кислота	Метандикарбоновая кислота
$HOOCCH_2CH_2COOH$	Янтарная кислота	Бутандиовая кислота	Этандикарбоновая-1,2 кислота
$HOOCCH_2CH_2CH_2COOH$	Глутаровая кислота	Пентандиовая кислота	Пропандикарбоновая-1,3 кислота
$HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	Адипиновая кислота	Гександиовая кислота	Бутандикарбоновая-1,4 кислота
	Малеиновая кислота	*цис*-Бутендиовая кислота	*цис*-Этилендикарбоновая-1,2 кислота
	Фумаровая кислота	*транс*-Бутендиовая кислота	*транс*-Этилендикарбоновая-1,2 кислота
$CH_2=C(COOH)-CH_2COOH$	Итаконовая кислота		Пропен-2-дикарбоновая-1,2 кислота
HOOCC≡CCOOH		Бутиндиовая кислота	Ацетилендикарбоновая кислота
	Фталевая кислота		1,2-Бензолдикарбоновая кислота

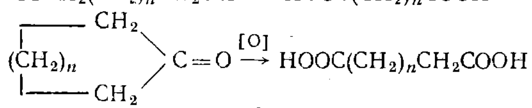
Продолжение табл. 45

Структурная формула	Название		
	тривиальное	с окончанием *-овая кислота*	с окончанием *-карбоновая кислота*
	Изофталевая кислота		1,3-Бензолдикарбоновая кислота
	Терефталевая кислота		1,4-Бензолдикарбоновая кислота
	Тримеллитовая кислота		1,2,4-Бензолтрикарбоновая кислота
	Пиромеллитовая кислота		1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая кислота

А. НАСЫЩЕННЫЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Методы получения. Для синтеза дикарбоновых кислот могут быть использованы многие из известных методов получения монокарбоновых кислот, например реакции окисления, гидролиз динитрилов, карбонилирование диолов:

$$HOCH_2(CH_2)_nCH_2OH \xrightarrow{[O]} HOOC(CH_2)_nCOOH$$



$$N\equiv C(CH_2)_nC\equiv N \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} HOOC(CH_2)_nCOOH$$

$$HO(CH_2)_nOH \xrightarrow[CO]{HCo(CO)_4} HOOC(CH_2)_nCOOH$$

Применяются также специфические методы, которые будут рассмотрены отдельно.

2. Химические свойства. Насыщенные дикарбоновые кислоты являются двухосновными кислотами, при ионизации образуют моноанион и дианион и, соответственно, два ряда солей. Кислотность первых представителей ряда значительно выше, чем монокарбоно-

вых кислот. При этом первая константа ионизации резко отличается от второй, особенно для щавелевой и малоновой кислот. Значения $pK_a(H_2O)$ некоторых насыщенных дикарбоновых кислот:

Кислота	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	$pK_{a,2}-pK_{a,1}$
Щавелевая	1,27	4,27	3,0
Малоновая	2,86	5,70	2,84
Янтарная	4,21	5,64	1,43
Глутаровая	4,34	5,27	0,93
Адипиновая	4,41	5,28	0,87

Наиболее сильной кислотой является щавелевая, кислотность глутаровой и адипиновой незначительно отличается от кислотности уксусной кислоты ($pK_a=4,76$). Это связано с уменьшением взаимного индуктивного влияния двух карбоксильных групп при их отдалении.

3. Важнейшие представители. *Щавелевая кислота* — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 189 °C, из воды кристаллизуется в виде дигидрата с т. пл. 101 °C. Растворяется в воде и спиртах, трудно растворима в углеводородах.

В виде солей встречается в природных продуктах. Специфическим методом получения является нагревание формиата натрия, в результате чего образуется оксалат натрия:

$$HCOO^-Na^+ \xrightarrow{400-420\ °C} \begin{array}{c} COO^-Na^+ \\ | \\ COO^-Na^+ \end{array} + H_2$$

Специфическими свойствами щавелевой кислоты являются разложение концентрированной серной кислотой и окисление:

$$HOOCCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O$$

$$HOOCCOOH \xrightarrow{[O]} 2CO_2 + H_2O$$

Используют щавелевую кислоту в качестве протравы при крашении тканей и как аналитический реагент. Возможно ее использование для получения полимеров — полиэфиров (см. гл. XXXIII.B.4).

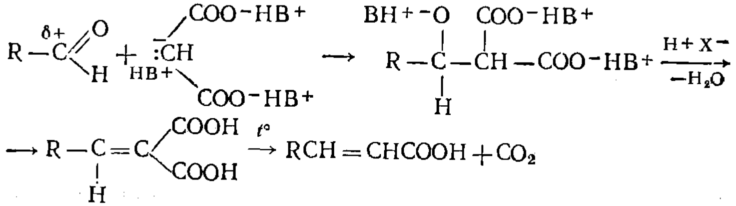
Малоновая кислота — бесцветное кристаллическое вещество; т. пл. 134 °C (с разложением), растворяется в воде. Получают из хлоруксусной кислоты:

$$ClCH_2COO^-Na^+ \xrightarrow{KCN} N{\equiv}CCH_2COO^-Na^+ \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} HOOCCH_2COOH$$

Малоновая кислота легко декарбоксилируется при нагревании выше 133—135 °C или кипячении водных растворов в присутствии кислот:

$$HOOCCH_2COOH \xrightarrow{t°} CH_3COOH + CO_2$$

Малоновая кислота содержит особую группу CH_2 — активную метиленовую группу. В присутствии оснований малоновая кислота способна образовать не только дианион, но и в небольших количествах трианион за счет ионизации активной метиленовой группы. Поэтому возможны реакции малоновой кислоты с альдегидами и кетонами типа альдольной конденсации:



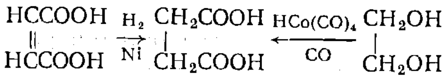
Реакцию используют для получения ненасыщенных карбоновых кислот (Э. Кневенагель, 1896).

При нагревании малоновой кислоты с P_2O_5 получается своеобразное соединение: недооксид углерода C_3O_2 (см. гл. XXVII. B).

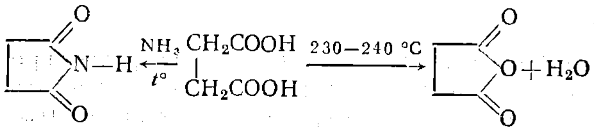
Малоновую кислоту используют в органическом синтезе для получения аминокарбоновых кислот, лекарственных веществ. Широко применяется диэтиловый эфир малоновой кислоты (гл. XXXIII. B.4).

Янтарная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 183°C, растворяется в воде и спиртах.

Янтарная кислота найдена в природных продуктах (буром угле, янтаре). В промышленности ее получают гидрированием малеиновой кислоты и карбонилированием этиленгликоля:



Для янтарной кислоты характерны все реакции карбоксильной группы. Легко образуются циклические производные:



имид янтарной кислоты, сукцинимид

ангидрид янтарной кислоты, сукцинангидрид

Молекула янтарной кислоты содержит две активированные метиленовые группы. Их активация уступает активации метиленовой группы в малоновой кислоте, но достаточна для осуществления реакций галогенирования, конденсации с альдегидами и ангидридами кислот в более жестких условиях.

Янтарная кислота и ее сложные эфиры широко используются в органическом синтезе и полимерной промышленности.

Глутаровая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 97,5°C, легко растворяется в воде и спиртах.

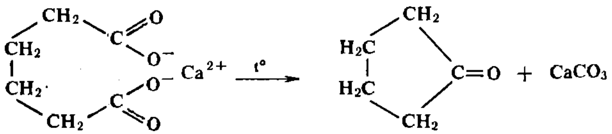
Встречается в природных продуктах, например в свекловичном соке. Синтетически получают окислением циклопентанона разбавленной азотной кислотой.

Глутаровую кислоту используют в органическом синтезе для получения некоторых аминокарбоновых кислот.

Адипиновая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 149 °С, мало растворима в воде, лучше — в спиртах.

В промышленности ее получают различными методами, например окислением циклогексанона разбавленной азотной кислотой, карбонилированием тетрагидрофурана или бутандиола-1,4, гидролизом динитрила адининовой кислоты.

Адипиновая кислота является исходным веществом для производства синтетического волокна — *найлона*. В меньших количествах она используется в органическом синтезе. Например, при нагревании ее кальциевой соли образуется циклопентанон (ср. гл. XXXI. А. 3.5):



Б. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Методы получения. Для получения ненасыщенных дикарбоновых кислот чаще всего используют методы введения двойной или тройной связи в молекулу насыщенной дикарбоновой кислоты или введения карбоксильных групп в ненасыщенное соединение:

$$\underset{\displaystyle Br}{HOOCCH}-CH_2COOH \longrightarrow HOOCCH{=}CHCOOH$$

$$\underset{\displaystyle Br}{HOOCCH}-\underset{\displaystyle Br}{CHCOOH} \longrightarrow HOOCC{\equiv}CCOOH$$

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[\text{Кат.}]{O_2} HOOCCH{=}CHCOOH$$

Некоторые ненасыщенные дикарбоновые кислоты встречаются в природе.

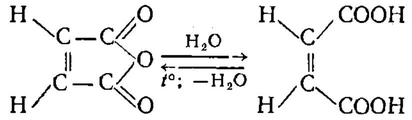
2. Химические свойства. Ненасыщенные дикарбоновые кислоты являются более сильными кислотами по сравнению с насыщенными, так как взаимное влияние двух карбоксильных групп по системе π-связей переносится сильнее.

Следует обратить внимание на значения второй константы ионизации малеиновой и итаконовой кислот. Низкая кислотность моноаниона свидетельствует о сильном внутримолекулярном взаимодействии неионизированной и ионизированной карбоксильных групп. Значение pK_a (H_2O) некоторых ненасыщенных дикарбоновых кислот:

Кислота	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	$pK_{a,2}-pK_{a,1}$
Малеиновая	1,92	6,23	4,31
Фумаровая	3,02	4,32	1,30
Итаконовая	3,82	5,66	1,82
Ацетилендикарбоновая	1,73	4,40	2,67

3. Важнейшие представители. *Малеиновая кислота* — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 131°С, легко растворяется в воде и спиртах.

Малеиновая кислота образуется при растворении в воде ангидрида малеиновой кислоты — продукта парофазного каталитического окисления бензола, бутенов и фурфурола (гл. XXXIII. Б. 4), и ее выделяют в чистом виде. При нагревании малеиновая кислота отщепляет молекулу воды и превращается в чистый малеиновый ангидрид. Таким образом, малеиновая кислота является промежуточным продуктом промышленного производства малеинового ангидрида:

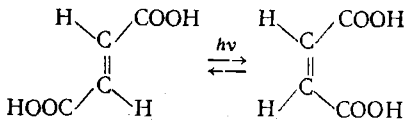


Ее используют для промышленного получения янтарной, яблочной и винной кислот.

При кипячении водных растворов маленновой кислоты, содержащих HCl, образуется фумаровая кислота.

Фумаровая кислота — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 287 °С в запаянном капилляре, обычно возгоняется без плавления, трудно растворима в воде.

В природе фумаровая кислота встречается во многих растениях, особенно в грибах. Синтетически ее получают термической изомеризацией малеиновой кислоты. При облучении растворов фумаровой или малеиновой кислот УФ светом образуется равновесная смесь обоих кислот — происходит фотохимическая изомеризация:



25% 75%

Итаконовая кислота (пропен-2-дикарбоновая-1,2 кислота) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, с т. пл. 167°С, растворима в воде. Образуется при нагревании лимонной кислоты. В промышленности ее получают ферментативным синтезом из глюкозы в присутствии плесневых грибов Aspergillus terreus.

Используют итаконовую кислоту в производстве синтетических смол, волокон и поверхностно-активных веществ.

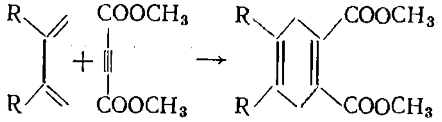
Ацетилендикарбоновая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 178°С, из воды кристаллизуется в виде дигидрата с т. пл. 173°С. Получают ее из дибромянтарной кислоты и щелочи.

Ацетилендикарбоновую кислоту применяют в синтезах благодаря наличию активной тройной связи (реакции присоединения нуклеофильных реагентов, диеновый синтез). При кипячении водных растворов происходит декарбоксилирование и образуется пропиоловая

кислота:

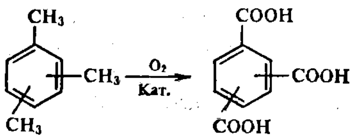
$$HOOCC{\equiv}CCOOH \xrightarrow[H_2O]{100\,°C} HC{\equiv}CCOOH + CO_2$$

Широкое применение в синтезах как активный диенофил имеет диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты:



В. АРЕНДИКАРБОНОВЫЕ И АРЕНПОЛИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Методы получения. Главными методами получения арендикарбоновых и аренполикарбоновых кислот являются реакции окисления. Методы основаны на каталитическом жидкофазном или парофазном окислении диметил-, триметил- или тетраметиларенов:

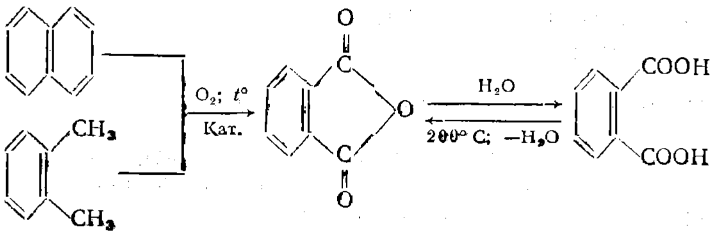


2. Химические свойства. Арендикарбоновые и поликарбоновые кислоты являются более сильными, чем монокарбоновые. Ниже приведены значения $pK_a(H_2O)$ некоторых аренкарбоновых кислот:

Кислота	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	$pK_{a,3}$	$pK_{a,4}$
Бензойная	4,17			
Фталевая	2,95	5,41		
Изофталевая	3,46	4,46		
Терефталевая	3,51	4,82		
Тримеллитовая	2,52	3,84	5,2	
Пиромеллитовая	1,92	2,87	4,49	5,63

3. Важнейшие представители. *Фталевая кислота* — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 200°С (происходит ангидридизация), мало растворяется в воде.

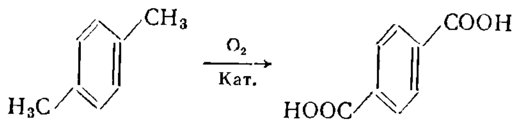
В промышленности ее получают окислением нафталина или *о*-ксилола в паро-газовой фазе над катализатором, содержащим V_2O_5. В условиях реакции образуется ангидрид фталевой кислоты, который легко присоединяет воду:



Широкое практическое применение имеют фталевый ангидрид и сложные эфиры фталевой кислоты — фталаты.

Терефталевая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество; при 300 °С она возгоняется, в запаянном капилляре плавится при 425 °С. Мало растворима в воде и органических растворителях.

Главным промышленным методом получения терефталевой кислоты является каталитическое окисление *п*-ксилола кислородом воздуха в жидкой фазе:



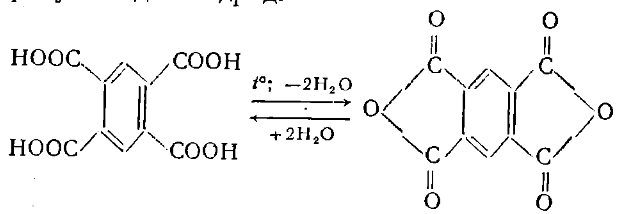
Терефталевая кислота — крупнотоннажный промышленный продукт, используют ее в производстве синтетического волокна — лавсана (терилена) (гл. XXXIII. В.4).

Тримеллитовая кислота является бесцветным кристаллическим веществом, плавится при 224—225 °С с образованием ангидрида (ангидридизация). Растворяется в воде. Получают ее каталитическим окислением 1,2,4-триметилбензола (псевдокумола).

Ангидрид тримеллитовой кислоты применяют для получения термостойких полимеров.

Пиромеллитовая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 275 °С (ангидридизация), хорошо растворима в воде.

Получают ее каталитическим окислением 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола) в паро-газовой или жидкой фазе. В газовой фазе образуется диангидрид:



Диангидрид пиромеллитовой кислоты используют для получения термостойких полимеров (гл. XXXIII. Д. 4).

Глава XXXIII

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

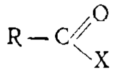
КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Функциональные производные карбоновых кислот подразделяют в зависимости от того, какими другими атомами или группами замещены кислородные атомы карбоксильной группы.

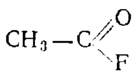
Номенклатура соединений основана на названиях соответствующих карбоновых кислот или ацильных групп, к которым присоединено обозначение соответствующего функционального производного.

Ниже приведены главные функциональные производные карбоновых кислот и даны примеры номенклатуры.

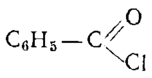
Ацилгалогениды (галогенангидриды карбоновых кислот)



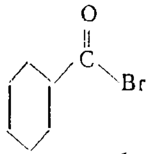
(X = F, Cl, Br, I)



ацетилфторид

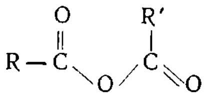


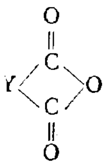
бензоилхлорид

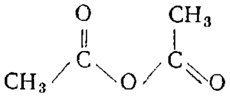


циклогексанкарбонилбромид

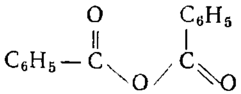
Ангидриды карбоновых кислот



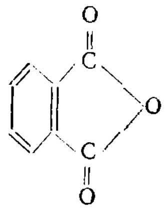




ангидрид уксусной кислоты, ацетангидрид

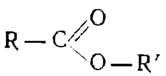


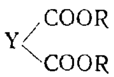
ангидрид бензойной кислоты

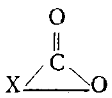


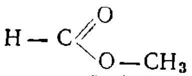
ангидрид фталевой кислоты, фталевый ангидрид

Сложные эфиры карбоновых кислот, лактоны

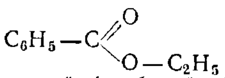




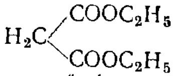




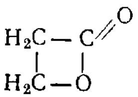
метиловый эфир муравьиной кислоты, метилформиат



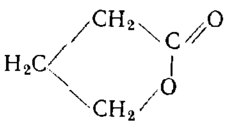
этиловый эфир бензойной кислоты, этилбензоат



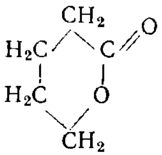
диэтиловый эфир малоновой кислоты, диэтилмалонат



β-пропиолактон, 3-пропанолид

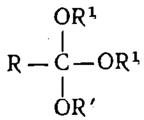


γ-бутиролактон, 4-бутанолид



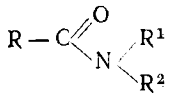
δ-валеролактон, 5-пентанолид

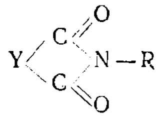
Ортоэфиры карбоновых кислот

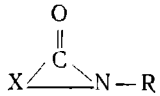


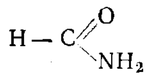
$H-C(OC_2H_5)_3$ этиловый эфир ортомуравьиной кислоты

Амиды и имиды карбоновых кислот, лактамы

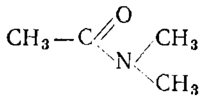




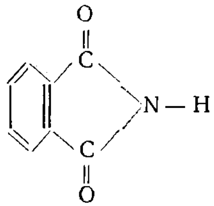




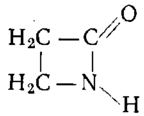
амид муравьиной кислоты, формамид



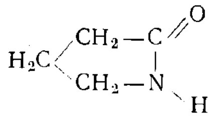
диметиламид уксусной кислоты, N, N-диметилацетамид



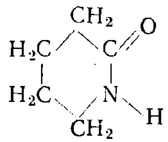
имид фталевой кислоты, фталимид



β-пропиолактам

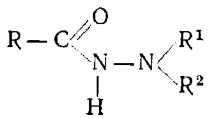


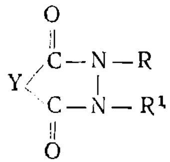
γ-бутиролактам, 2-пирролидон

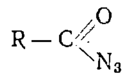


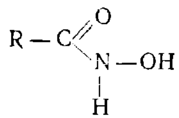
δ-валеролактам, 2-пиперидон

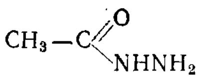
Гидразиды и азиды карбоновых кислот, гидроксамовые кислоты



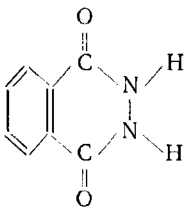




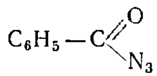




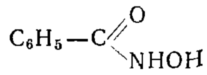
гидразид уксусной кислоты



фталгидразид

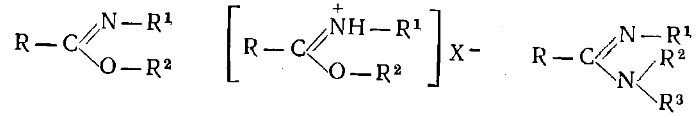


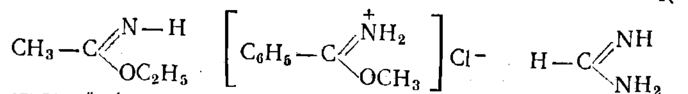
бензоилазид



бензогидроксамовая кислота

Имидоэфиры карбоновых кислот и амидины

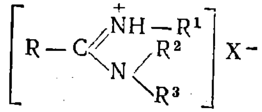


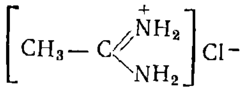


этиловый эфир ацетимидовой кислоты, этилацетимидат

хлорид метилбензимидиния

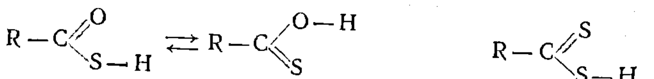
формамидин





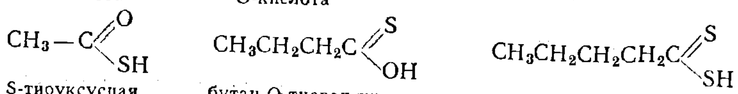
хлорид ацетамидиния

Тиокислоты и дитиокислоты



S-кислота

О-кислота

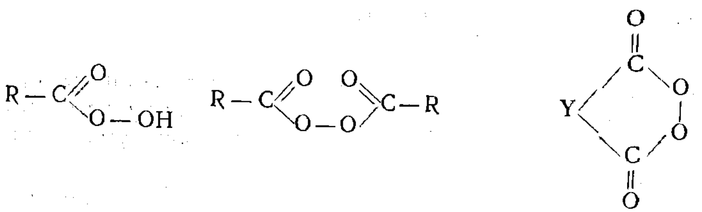


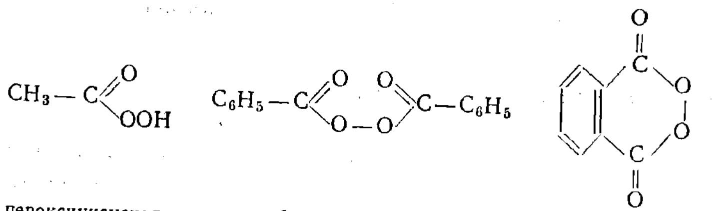
S-тиоуксусная кислота

бутан-О-тиовая кислота, О-тиомасляная кислота

пентандитиовая кислота, дитиовалериановая кислота

Пероксикарбоновые кислоты и ацилпероксиды





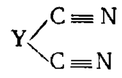
пероксиуксусная (перуксусная) кислота

бензоилпероксид

фталоилпероксид

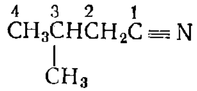
Нитрилы (цианиды)

$R-C\equiv N$



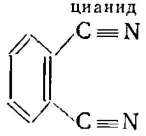
$CH_3-C\equiv N$ — ацетонитрил, этанонитрил

$CH_3CH_2CH_2C\equiv N$ — бутиронитрил, бутанонитрил, пропилцианид

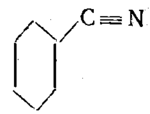


изовалеронитрил, 3-метилбутанонитрил

$N\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2C\equiv N$ — адиподинитрил, гександинитрил



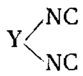
фталодинитрил, 1,2-дицианобензол



циклогексанкарбонитрил, циклогексилцианид

Изоцианиды (изонитрилы)

$R-NC$



CH_3-NC — метилизоцианид

C_6H_5-NC — фенилизоцианид

$CN-CH_2CH_2CH_2-NC$ — 1,3-диизоцианопропан

А. АЦИЛГАЛОГЕНИДЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

При взаимодействии карбоновых кислот или их солей с галогенидами серы ($SOCl_2$, см. гл. XXXI. А.3, SO_2Cl_2) и фосфора (PCl_3, $POCl_3$, PCl_5, PBr_5) или фосгеном $COCl_2$ образуются ацилгалогениды:

$$R-C(=O)OH + SOCl_2 \longrightarrow R-C(=O)Cl + SO_2 + HCl$$

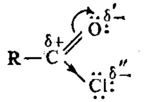
Так получают хлориды и бромиды. Иодиды получают из ацилхлоридов реакцией замещения хлора на иод. Аналогично получают ацилфториды. Фториды перфторкарбоновых кислот образуются при электрохимическом фторировании кислот.

Простейший ацилхлорид — формилхлорид HCOCl — разлагается на CO и HCl, формилфторид HCOF более стабилен.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Ацилгалогениды представляют собой бесцветные жидкие или кристаллические вещества с острым запахом, легколетучие — на воздухе «дымят». Простейшие ацилфториды газообразны.

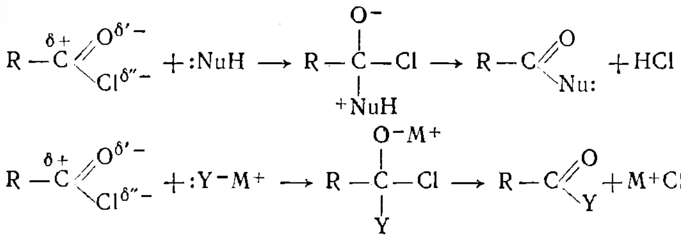
В воде растворяются мало, но быстро реагируют.



Для ацилгалогенидов характерна большая полярность связей, что вызвано электроноакцепторным действием атома галогена. На углеродном атоме карбонильной группы сильно занижена электронная плотность. Ацилгалогениды обладают сильными электрофильными свойствами.

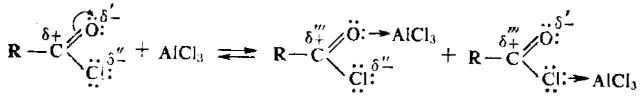
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Реакции нуклеофильного замещения. Ацилгалогениды легко реагируют с различными нуклеофильными реагентами:



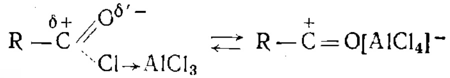
Реакции осуществляются почти с любым нуклеофилом (сравните с реакциями карбонильной группы). Ацилгалогениды используются для введения в молекулу органического соединения ацильной группы, они являются *ацилирующими реагентами.*

В случае слабых нуклеофильных реагентов (например, аренов) ацилгалогенид должен быть активирован, что достигается присутствием кислот Льюиса (AlX_3, BX_3, SnX_4, SbX_5 и др.). Реакция ацилгалогенида с кислотой Льюиса приводит к донорно-акцепторному взаимодействию (координации), в результате чего увеличивается положительный заряд на углеродном атоме:

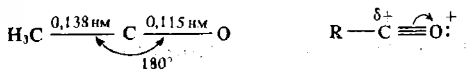


($\delta''' > \delta$)

Координация осуществляется как с кислородным атомом, так и с атомом галогена. Предполагают, что в отдельных случаях может образоваться *ион ацилия* RCO^+:



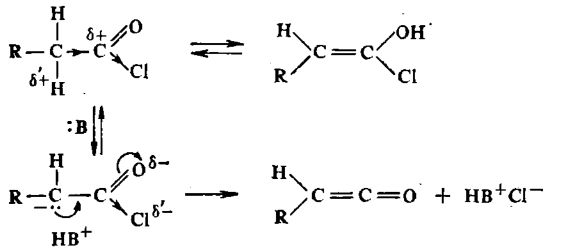
Существование иона ацилия доказано получением кристаллического $[CH_3CO]^+SbF_6^-$ и данными его рентгеноструктурного анализа:



Углеродный атом в ионе ацилия находится в состоянии *sp*-гибридизации, поэтому в структуре необходимо писать полярную тройную связь.

Ацилирование в присутствии кислот Льюиса широко применяется для получения ароматических кетонов (реакция Фриделя — Крафтса).

2. Реакции α-водородного атома. Если в ацилгалогенидах имеется α-водородный атом, возможны реакции енолизации и отщепления галогеноводорода с образованием кетенов. Это вызвано повышенной полярностью связи C—H



Ионизация ацилгалогенида и отщепление галогеноводорода происходит при воздействии сильных органических оснований, например третичных аминов.

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Ацетилхлорид — бесцветная жидкость с острым запахом, на воздухе дымит, кипит при 51,8 °C.

Получают его взаимодействием ацетата натрия с сульфурилхлоридом (SO_2Cl_2) или из уксусной кислоты и фосгена в присутствии $MgCl_2$:

$$CH_3COOH + COCl_2 \xrightarrow[t°]{MgCl_2} CH_3COCl + CO_2 + HCl$$

Используют в органическом синтезе для введения ацетильной группы.

Бензоилхлорид представляет собой бесцветную жидкость со свойствами лакриматора, кипящую при 197 °C.

Получают его из бензойной кислоты и фосгена, бензальдегида и хлора (гл. XXVII. Г.4) или при неполном гидролизе трихлорметилбензола (бензотрихлорида):

$$C_6H_5CCl_3 + H_2O \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5COCl + 2HCl$$

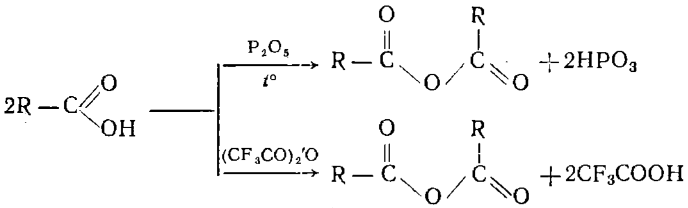
Используют для введения бензоильной группы (бензоилирование).

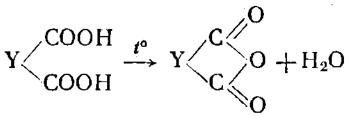
Б. АНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Ангидриды получают из карбоновых кислот при их термической ангидридизации или взаимодействием с сильными водоотнимающими реагентами (P_2O_5, ангидрид трифторуксусной кислоты, карбодиимиды). При нагревании легче всего получаются циклические ангидриды дикарбоновых кислот с пяти-, шести- и реже семичленным циклом.

Ангидриды образуются также при взаимодействии ацилхлоридов с карбоновыми кислотами или их солями (гл. XXXIII. А.3) и при реакции карбоновых кислот с кетенами (гл. XXVII. В.4). Для некоторых ангидридов известны специфические методы получения:



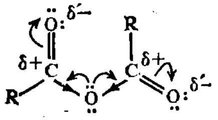


Первый представитель ряда — ангидрид муравьиной кислоты — нестабилен.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

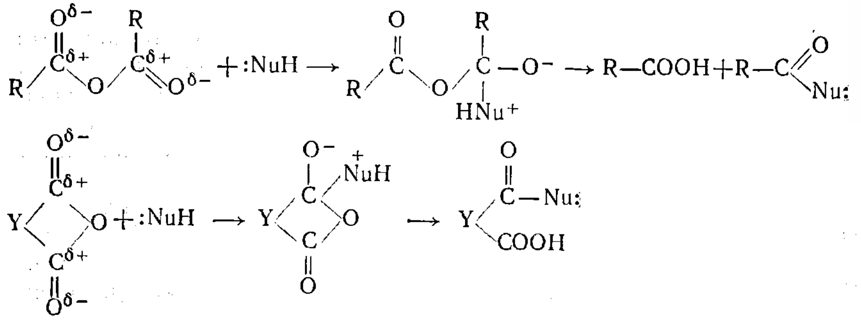
Ангидриды карбоновых кислот являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами. Первые представители гомологического ряда имеют острый раздражающий запах. В воде растворяются мало и с ней постепенно реагируют.

Связи в молекулах ангидридов карбоновых кислот сильно поляризованы, но меньше, чем в случае ацилгалогенидов. По сравнению с карбоновыми кислотами ангидриды имеют более электрофильный характер, так как в этом случае на один атом кислорода приходятся две ацильные группы:



3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Реакции нуклеофильного замещения. Ангидриды карбоновых кислот, подобно ацилгалогенидам, легко реагируют с различными нуклеофильными реагентами. Скорость реакции меньше, чем в случае ацилгалогенидов:

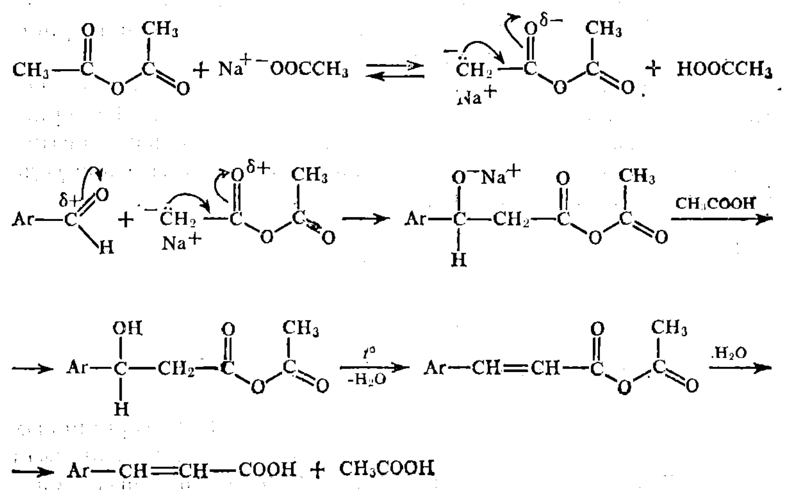


При реакции ангидридов карбоновых кислот с нуклеофильными реагентами выделяется молекула карбоновой кислоты, в случае циклических ангидридов получаются монозамещенные производные дикарбоновой кислоты.

Ангидриды карбоновых кислот, так же как ацилгалогениды, активируются кислотами Льюиса и являются хорошими ацилирующими реагентами.

2. Реакции α-водородного атома. Связь С—Н в α-положении в молекулах ангидридов карбоновых кислот, так же как в ацилгалогенидах и карбонильных соединениях, поляризована.

В присутствии оснований (соли карбоновых кислот, третичные амины) ангидриды карбоновых кислот конденсируются с аренкарбальдегидами, образуя ненасыщенные аренкарбоновые кислоты (реакция Перкина). Механизм реакции подобен альдольной конденсации:



4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Уксусный ангидрид — бесцветная жидкость с острым запахом, кипит при 139 °С. В воде растворяется мало, постепенно реагирует с ней.

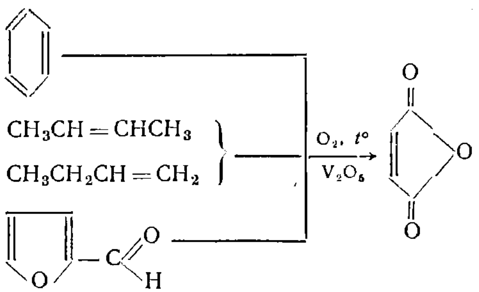
В промышленности уксусный ангидрид производится в больших количествах. Основным методом получения является реакция кетена с уксусной кислотой (гл. XXVII. В.4). Известен способ каталитического окисления ацетальдегида в присутствии ацетатов кобальта и меди:

$$2CH_3CHO \xrightarrow[\text{Кат.}]{O_2} CH_3C(O)OC(O)CH_3$$

Уксусный ангидрид используют в качестве ацетилирующего реагента (получение ацетилцеллюлозы, лекарственных веществ) и как реакционную среду для проведения некоторых реакций конденсации.

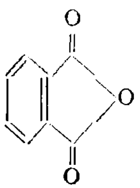
Малеиновый ангидрид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 52,8 °С, растворим в воде (реагирует с ней) и органических растворителях.

В промышленности малеиновый ангидрид получают в значительных количествах каталитическим парофазным окислением бензола, бутенов или фурфурола над ванадийсодержащими катализаторами:



Малеиновый ангидрид широко используется для получения полимерных материалов (сополимеры со стиролом, полиэфирные смолы), синтеза гербицидов и в качестве активного диенофила в диеновом синтезе.

Фталевый ангидрид — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 130,8°С, легко возгоняется.

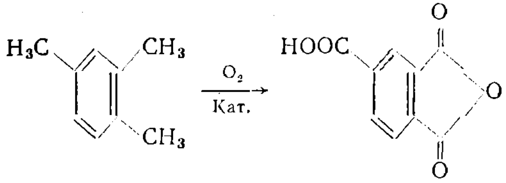


Получается в промышленности в очень больших количествах окислением нафталина или *о*-ксилола (гл. XXXII. В.3).

Фталевый ангидрид широко используется для получения полиэфиров (алкидных смол), пластификаторов (сложных эфиров фталевой кислоты) и красителей. Он является также исходным веществом для синтеза

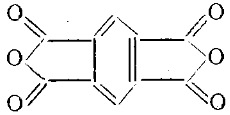
биологически активных соединений (производные индандиона-1,3, фталазина и др.).

Тримеллитовый ангидрид — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 162—163 °С, в воде гидролизуется до кислоты. Получают каталитическим окислением псевдокумола:



Применяют для получения термостойких полимеров (полиэфиров, полиимидов) и красителей.

Пиромеллитовый диангидрид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 286 °С, малорастворим в органических растворителях:



Получают каталитическим окислением 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола). В промышленности его используют в значительных количествах для получения термостойких полимеров (полиимидов).

В. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ЛАКТОНЫ

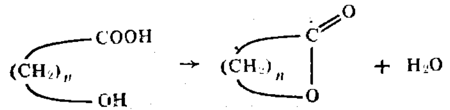
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Сложные эфиры карбоновых кислот легко получают взаимодействием гидроксильных производных углеводородов с карбоновыми кислотами, ацилгалогенидами и ангидридами или алкилированием солей карбоновых кислот. Известны также специфические методы получения (реакция Тищенко, гл. XXVII. Г.3; окисление кетонов по Байеру — Виллигеру, гл. XXXIII. И. 3). Лактоны очень легко образуются при внутримолекулярной этерификации γ- и δ-гидроксикарбоновых кислот (гл. XXXIV. Б.2).

1. Этерификация карбоновых кислот спиртами. В смеси карбоновой кислоты и спирта медленно образуется сложный эфир. В реакции выделяется вода. Реакцию этерификации можно считать обратимой, так как сложные эфиры при взаимодействии с водой гидролизуются на карбоновую кислоту и спирт:

$$RCOOH + R^1OH \rightleftarrows R-C(=O)OR^1 + H_2O$$

Несравнимо быстрее происходит образование лактонов:



($n = 3, 4$)

Доказано, что реакция этерификации катализируется кислотами. В присутствии кислот скорость реакции значительно возрастает. Кислота активирует карбоксильную группу (гл. XXXI. А.3) и облегчает атаку слабонуклеофильного реагента — спирта.

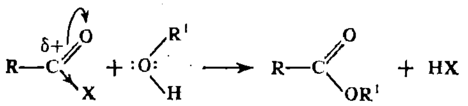
Обычно в реакциях этерификации отщепляется в виде молекулы воды атом кислорода карбоновой кислоты. Это доказано использованием «меченых» атомов (изотопа ^{18}O) (механизм реакции см. гл. XXXI. А.3):

$$R-C{\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}} + R^1-{}^{18}OH \xrightarrow{H^+X^-} R-C{\overset{O}{\underset{{}^{18}OR^1}{\lessgtr}}} + H_2O$$

$$R-C{\overset{O}{\underset{{}^{18}OH}{\lessgtr}}} + R^1-OH \xrightarrow{H^+X^-} R-C{\overset{O}{\underset{OR^1}{\lessgtr}}} + H_2{}^{18}O$$

Взаимодействию карбоновых кислот со спиртами способствуют также некоторые реагенты, например карбодиимиды (гл. XXXV. В. 2).

2. Реакции гидроксильных производных с функциональными производными карбоновых кислот. Спирты, фенолы и другие гидроксильные производные легко реагируют с ацилхлоридами и ангидридами кислот. Известны также реакции спиртов со сложными эфирами карбоновых кислот, особенно в присутствии кислот или оснований (реакции переэтерификации):



3. Алкилирование. Соли карбоновых кислот алкилируются галогеналканами или эфирами неорганических кислот:

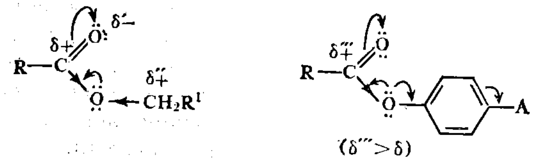
$$RCOO^-Na^+ + \overset{\delta+}{R^1}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow R-C{\overset{O}{\underset{OR^1}{\lessgtr}}} + Na^+X^-$$

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Сложные эфиры карбоновых кислот являются бесцветными жидкостями, иногда и кристаллическими веществами с приятным запахом. Температура кипения сложных эфиров обычно ниже, чем температура кипения соответствующих кислот (иногда и спиртов). Это свидетельствует об уменьшении межмолекулярного взаимодействия, что объясняется отсутствием межмолекулярных водородных связей.

Полярность связей в молекуле сложного эфира подобна полярности связей в карбоновых кислотах. Существенное отличие состоит только в том, что здесь нет подвижного протона, вместо него

находится углеводородный остаток:

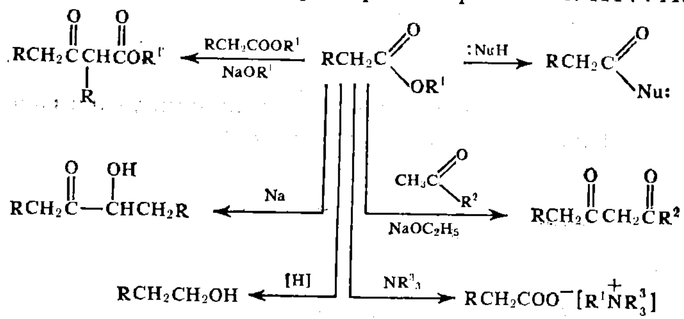


активированные эфиры

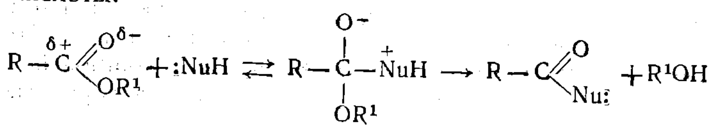
Электрофильный центр находится на углеродном атоме карбонильной группы. Кроме того, положительно поляризован углеродный атом в алкильной группе сложного эфира. Электрофильность сложного эфира зависит от строения углеводородного остатка у кислородного атома. Реакционная способность увеличивается, если углеводородный остаток с атомом кислорода образует сопряженную систему, как это имеет место в виниловых и ариловых эфирах (активированные эфиры).

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сложные эфиры карбоновых кислот реагируют с нуклеофилами, при этом замещается алкоксигруппа — происходит ацилирование нуклеофила. Иногда наблюдается алкилирование нуклеофила. Для сложных эфиров с α-водородным атомом характерны реакции с участием этого атома (сложноэфирная конденсация). Известны специфические реакции (ацилоиновая конденсация). Гидрирование сложных эфиров до спиртов рассмотрено в гл. XIV. А.2.



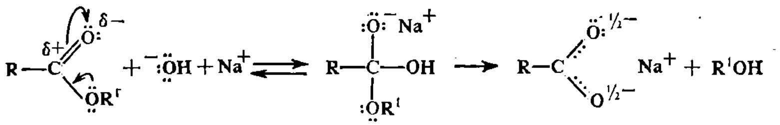
1. Реакции нуклеофильного замещения. Сложные эфиры реагируют с нуклеофильными реагентами, образуя соответствующую карбоновую кислоту или различные функциональные производные этой кислоты:



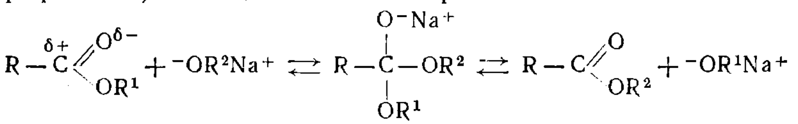
Наиболее известны реакции с водой (гидролиз), спиртами (алкоголиз, или переэтерификация), аммиаком и аминами (аминолиз), гидразинами (гидразинолиз).

Подробно рассмотрим реакции с O-нуклеофилами — щелочами, алкоксидами, водой и спиртами. Реакцию с C-нуклеофилами см. гл. XXVIII. Б.1, а с N-нуклеофилами гл. XXXIII. Д.1.

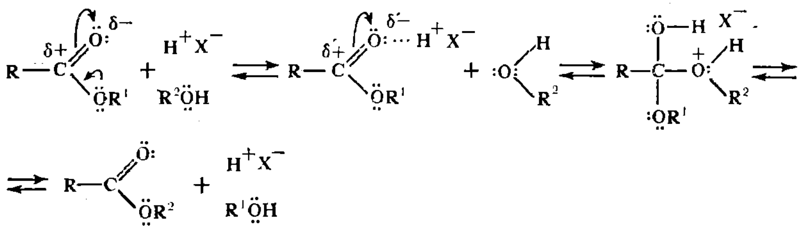
При взаимодействии сложных эфиров со щелочами получается соль карбоновой кислоты, т. е. происходит гидролиз (омыление) сложного эфира:



Взаимодействие с алкоксидами в растворе соответствующего спирта ведет к обмену алкильных групп сложного эфира (переэтерификация). Реакция является обратимой:

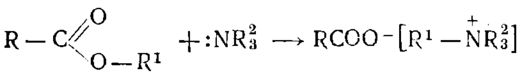


Реакция со слабыми нуклеофилами — водой и спиртами — катализируется кислотами, которые активирует молекулу сложного эфира:



(R^2=H, Alk). В присутствии воды идет гидролиз и образуется карбоновая кислота. В растворе спирта происходит переэтерификация.

2. Сложные эфиры как алкилирующие реагенты. В отдельных случаях сложные эфиры алкилируют нуклеофильный реагент. Это характерно для реакций с третичными аминами:

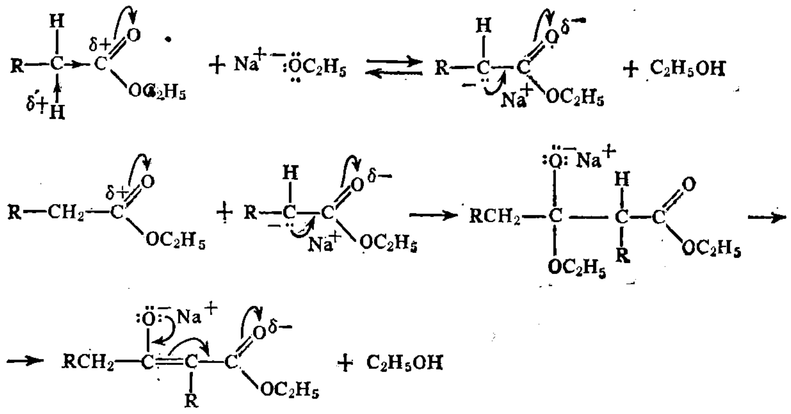


Алкилирующая способность увеличивается при усилении электроноакцепторных свойств ацильного остатка (увеличении константы кислотности соответствующей карбоновой кислоты).

3. Реакции α-водородного атома. Сложные эфиры карбоновых кислот, имеющие α-водородный атом, при взаимодействии с сильными основаниями (алкоксидами), подобно карбонильным соединениям (гл. XXVII. А.3), образуют карбанион.

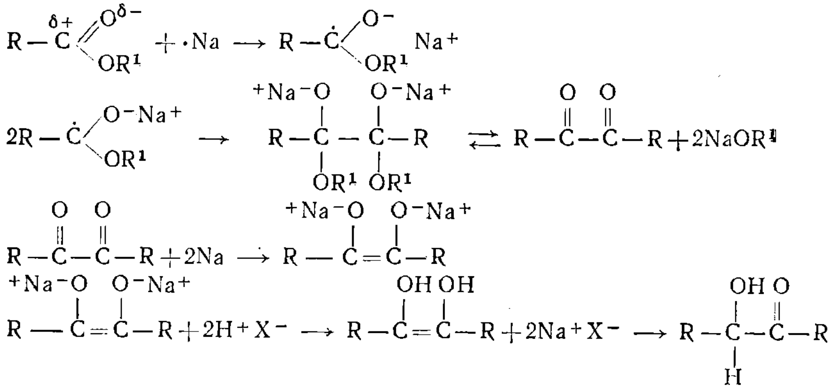
Образование карбаниона вызывает дальнейшую реакцию конденсации со второй молекулой сложного эфира.

Ниже приведен пример реакции сложного эфира в присутствии металлического натрия или алкоксида натрия, в результате которой образуется соль эфира β-кетокарбоновой кислоты (сложноэфирная конденсация, конденсация Кляйзена, сравните гл. XXVIII. Б.1):



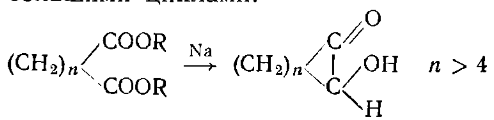
При подкислении реакционной смеси получают эфиры β-кетокарбоновых кислот (гл. XXXIV. Д.2).

4. Ацилоиновая конценсация. Сложные эфиры в присутствии мелкодисперсного натрия в инертной атмосфере реагируют своеобразно, образуя α-гидроксикетоны (ацилоины). Предполагают, что образование ацилоинов связано с возникновением анион-радикалов и их димеризацией:



В качестве промежуточных продуктов образуются α-дикетоны, которые натрием восстанавливаются до ацилоинов.

Реакция имеет большое значение для получения соединений с большими циклами:



Этилацетат — бесцветная жидкость с приятным запахом; т. кип. 77 °С, умеренно растворим в воде (8%), вода малорастворима в этилацетате (3%).

В промышленности получают из уксусной кислоты и этанола в присутствии серной кислоты.

Этилацетат широко применяют в качестве растворителя для растворения нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и других полимерных материалов, для изготовления лаков. Используют также в пищевой промышленности и парфюмерии.

Бутилацетат — бесцветная жидкость с приятным запахом; кипит при 126 °С, малорастворим в воде.

Бутилацетат получают из бутанола и уксусной кислоты в присутствии серной кислоты. Используют в лакокрасочной промышленности как хороший растворитель нитроцеллюлозы и полиэфирных смол.

Амилацетаты — бесцветные жидкости с приятным запахом. *н*-Амилацетат $CH_3COO(CH_2)_4CH_3$ имеет т. кип. 149,2 °С, а изоамилацетат $CH_3COO(CH_2)_2CH(CH_3)_2$ — 142 °С.

Амилацетаты — хорошие растворители для нитроцеллюлозы и других полимерных материалов. Изоамилацетат используется также в пищевой промышленности (грушевая эссенция).

Винилацетат $CH_3COOCH{=}CH_2$ — бесцветная жидкость с т. кип. 73 °С. Получают из ацетилена и уксусной кислоты (гл. IV.4) в присутствии катализатора. Известен метод получения из этилена и уксусной кислоты в присутствии кислорода и катализатора. Винилацетат легко полимеризуется. Поливинилацетат широко применяется для приготовления клеев, лаков, лакокрасочных материалов:

$$CH_3{-}\underset{OOCCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\left[{-}CH_2{-}\underset{OOCCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\right]_n{-}CH{=}CH{-}OOCCH_3$$

поливинилацетат

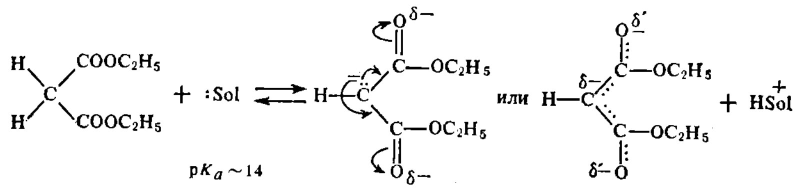
Гидролиз (омыление) поливинилацетата дает другой ценный полимер — поливиниловый спирт, из которого изготовляют синтетическое волокно, пленки, клеи, эмульгаторы.

Искусственные фруктовые эссенции. Многие сложные эфиры имеют приятный запах и используются в пищевой промышленности и парфюмерии.

$HCOOC_2H_5$	этилформиат, ромовая эссенция
$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$	этилбутират, ананасовая эссенция
$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	изоамилбутират, грушевая эссенция
$(CH_3)_2CHCH_2COOR$	алкилизовалераты, яблочные эссенции
$CH_3COOCH_2C_6H_5$	бензилацетат, жасминовая эссенция

Малоновый эфир [диэтиловый эфир малоновой кислоты, $H_2C(COOC_2H_5)_2$] представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом, кипящую при 199 °С. Его молекула имеет активную метиленовую группу, поэтому соединение проявляет повышенную С—Н-кислотность и способность образовывать сопряженный

карбанион:



В растворе этанола в присутствии этилата натрия малоновый эфир ионизируется и образует диэтилмалонат натрия. Это соединение легко алкилируется, ацилируется и реагирует с другими электрофильными реагентами:

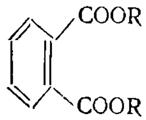
$$\overset{\delta+}{R}{-}\overset{\delta-}{X}+H{-}\underset{Na^+}{\overset{-}{C}}(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow \begin{matrix}H\\R\end{matrix}{>}C(COOC_2H_5)_2+NaX$$

Малоновый эфир галогенируется, нитрозируется. Его используют в органическом синтезе для получения карбоновых кислот, аминокарбоновых кислот (гл. XXXIV. В.1), гетероциклических соединений.

Например, при гидролизе алкилмалоновых эфиров образуются алкилмалоновые кислоты, которые легко декарбоксилируются и дают карбоновые кислоты:

$$RCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} RCH(COOH)_2 \xrightarrow{-CO_2} RCH_2COOH$$

Сложные эфиры фталевой кислоты представляют собой бесцветные жидкости с высокими температурами кипения. В воде не растворяются. Их получают из фталевого ангидрида и соответствующего спирта в присутствии серной кислоты.



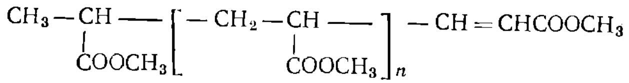
Диаллилфталат ($R{=}CH_2CH{=}CH_2$) используют в качестве добавки для различных полимерных композиций и как пластификатор для поливинилхлорида, алкидных смол.

Дибутилфталат ($R = CH_2CH_2CH_2CH_3$) — один из основных пластификаторов для поливинилхлорида, нитроцеллюлозы, полиакрилатов и синтетических каучуков. Его используют также как средство для отпугивания насекомых (репеллент).

Диоктилфталат ($R = C_8H_{17}$) — хороший пластификатор и репеллент.

Акрилаты и полиакрилаты. Метилакрилат $CH_2{=}{=}CHCOOCH_3$ представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом; т. кип. 80 °С. Получают из ацетилена, СО и метанола в присутствии $Ni(CO)_4$. Легко полимеризуется в присутствии инициаторов свободных радикалов и образует бесцветную эластичную мас-

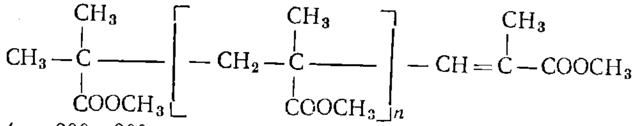
су — полиметилакрилат:



Используют для производства пленок, листов органического стекла и клеев.

Метилметакрилат $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$ является бесцветной жидкостью с раздражающим запахом, кипит при 101 °С.

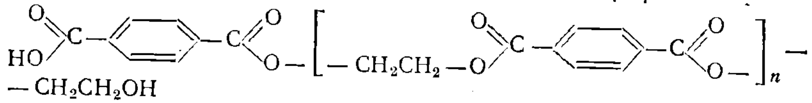
Получают из ацетона, HCN и метанола (гл. XXXI. Б.4). Метилметакрилат легко полимеризуется, образуя бесцветную эластичную массу — полиметилметакрилат:



($n = 200—300$)

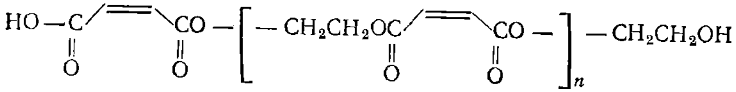
Полиметилметакрилат используют для изготовления прозрачных листов (органического стекла).

Полиэфиры — полимеры, которые получают из дикарбоновых кислот или их ангидридов и многоатомных спиртов (гликолей и глицерина). Из диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля получают полиэфир *полиэтилентерефталат*:



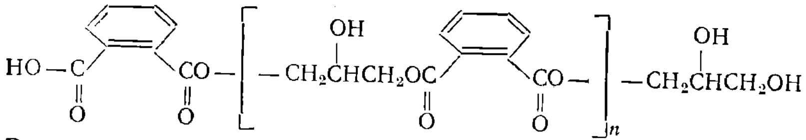
Применяют этот полимер для изготовления синтетического волокна — *лавсана* (терилена), которое широко применяется в текстильной промышленности.

Полиэфиры малеиновой кислоты (полималеинаты) получают из малеинового ангидрида и гликолей:



Их используют в качестве связующего при изготовлении стеклопластов. В полималеинатах имеются двойные связи, которые придают им способность взаимодействовать с другими способными полимеризоваться соединениями, образуя «сшитые» структуры.

Фталевый ангидрид с гликолями, глицерином или пентаэритритом образует полифталаты — *алкидные смолы*. В реакции с глицерином получаются *глифталевые смолы*:



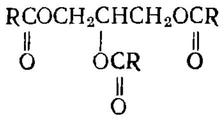
В реакции с пентаэритритом — *пентафталевые смолы*.

Алкидные смолы часто модифицируют добавлением других компонентов, например ненасыщенных жирных кислот и их эфиров. Так получают высыхающие алкидные смолы.

Алкидные смолы широко используют для изготовления лаков и красок и в качестве связующего в производстве линолеума.

Липиды — липофильные (жирорастворимые) вещества, играющие большую роль в жизнедеятельности различных организмов. Большинство липидов являются сложными эфирами, например простые липиды — жиры и воски, сложные липиды — фосфорсодержащие соединения (фосфолипиды), производные моносахаридов (гликолипиды). Сложные липиды являются составной частью клеточных мембран. В группу липидов входят также стероиды (например, холестерин, гл. XIV. В.3) и каротиноиды (например, ликопин, каротин).

Жиры и масла, встречающиеся в организмах растений и животных,— сложные эфиры высших жирных кислот, как насыщенных, так и ненасыщенных, и глицерина:

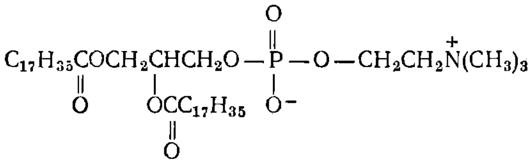


(где $R = C_nH_{2n+1}$, C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n-3}, C_nH_{2n-5})

При обработке жиров и масел щелочью происходит их гидролиз (омыление) с образованием глицерина и солей карбоновых кислот. Отсюда и возникло название «жирные кислоты». Соли высших карбоновых кислот являются мылами.

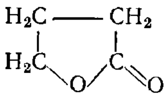
Воск является смесью сложных эфиров высших карбоновых кислот и высших спиртов. В состав пчелиного воска входят сложные эфиры RCOOR′, где $R = C_{23}H_{47}$, $C_{29}H_{59}$, а $R' = C_{24}H_{49}$, $C_{30}H_{61}$, и др.

Фосфолипиды являются важными составными частями клетки. Из яичного желтка выделен фосфолипид лецитин:



Известно много других фосфолипидов.

Бутиролактон представляет собой бесцветную жидкость, с т. кип. 204°С. Его получают каталитическим окислением 1,4-бутандиола и тетрагидрофурана или селективным восстановлением ангидрида янтарной кислоты.



Используют в качестве растворителя и как исходное в органическом синтезе.

Г. ОРТОЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ортоэфиры являются производными гидратной формы карбоновых кислот и в этом отношении они сходны с ацеталями — производными альдегидов и кетонов.

1. Методы получения. Ортоэфиры образуются в реакциях тригалогенпроизводных с алкоксидами и в реакциях солей имидоэфиров с алканолами:

$$R{-}CCl_3 + 3Na^{+}\,{}^{-}OR^1 \longrightarrow R{-}C(OR^1)_3 + 3Na^{+}Cl^{-}$$

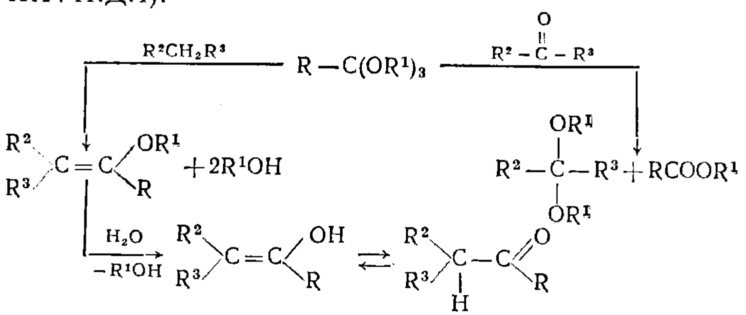
$$R{-}C(OR^1){=}\overset{+}{N}H_2\ Cl^{-} + 2R'OH \longrightarrow R{-}C(OR^1)_3 + NH_4^{+}Cl^{-}$$

2. Физические и химические свойства. Применение. Ортоэфиры обычно представляют собой жидкости с приятным эфирным запахом; $HC(OCH_3)_3$ кипит при 102—103 °C, $HC(OC_2H_5)_3$ — при 145—147°C.

Ортоэфиры устойчивы в нейтральных и щелочных растворах, в кислых средах они гидролизуются:

$$RC(OR^1)_3 \xrightarrow[H^+X^-]{H_2O} R{-}C(=O)OR^1 + 2R^1OH \xrightarrow[H^+X^-]{H_2O} RCOOH + 3R^1OH$$

Ортоэфиры являются эффективными ацилирующими и алкилирующими реагентами, особенно в присутствии кислот. Их применяют для ацилирования соединений, содержащих активную метиленовую группу, для превращения альдегидов и кетонов в ацетали (гл. XXVII.Д.4):



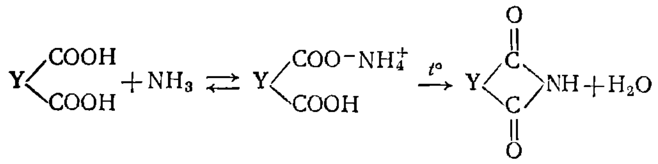
Ортомуравьиный эфир $HC(OC_2H_5)_3$ применяется для введения альдегидной группы (формилирования) и получения диэтилацеталей.

Д. АМИДЫ И ИМИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ЛАКТАМЫ

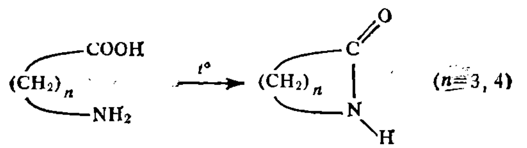
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Амиды и имиды карбоновых кислот получают взаимодействием карбоновых кислот или их функциональных производных с аммиаком или аминами. Наиболее трудно реагируют сами карбоновые кислоты. Вначале образуются аммониевые соли, которые при нагревании выше 200 °С превращаются в амиды или имиды:

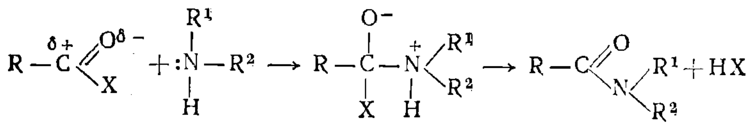
$$RCOOH + NH_3 \rightleftarrows RCOO^{-}NH_4^{+} \xrightarrow{200\ ^\circ C} R{-}C(=O)NH_2 + H_2O$$



γ- и δ-Аминокарбоновые кислоты легко циклизуются в лактамы:



Легко реагируют с аммиаком и аминами ацилгалогениды, ангидриды, сложные эфиры:

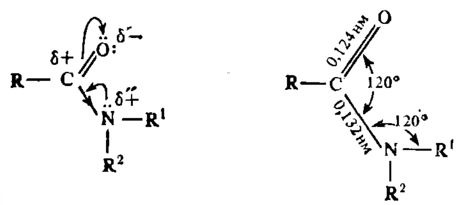


(X=Cl, Br, OOCR, OR[3]).

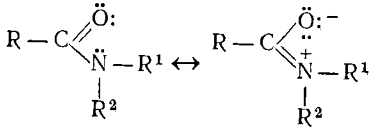
2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Амиды и имиды представляют собой бесцветные кристаллические вещества или жидкости, растворяющиеся в воде и органических растворителях. Амиды, в молекулах которых имеются связи N—H, ассоциированы вследствие образования межмолекулярных водородных связей и имеют более высокие температуры кипения.

В молекулах амидов осуществляется значительное взаимодействие между неподеленной электронной парой атома азота и π-электронной системой двойной связи C=O. Образуется сопряженная система связей, изменяются природа связей C—N и C=O и распределение электронной плотности. В результате связь C—N становится короче, а связь C=O несколько длиннее по сравнению с несопряженными соединениями:

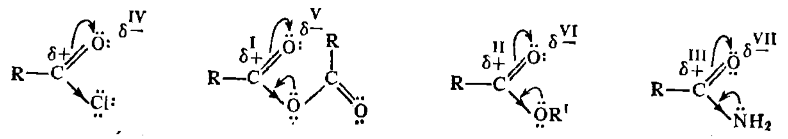


Атомы амидной группировки C(CO)N находятся в одной плоскости, вращение по амидной связи C—N в значительной степени заторможено, связь имеет некоторый характер двойной связи. Это можно изобразить резонансными формулами:

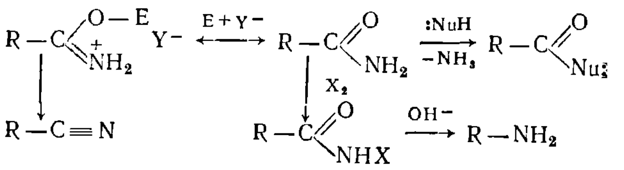


3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Амиды отличаются по своим свойствам от сложных эфиров. У них более выражено взаимодействие с электрофильными реагентами, но уменьшена реакционная способность с нуклеофилами. Это объясняется уменьшением —*I*-эффекта групп в ряду Cl, OOCR, OR^1, NH_2 ($\delta > \delta^{I} > \delta^{II} > \delta^{III}$) и увеличением электронодонорного +*M*-эффекта ($\delta^{IV} < \delta^{V} < \delta^{VI} < \delta^{VII}$):

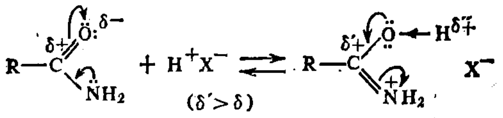


Кроме того, для амидов характерен ряд реакций с участием связей N—H:



(здесь X=Cl, Br).

1. Основность. По сравнению с аминами амиды карбоновых кислот являются слабыми основаниями ввиду сильного взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с карбонильной группой. Присоединение протона обычно происходит по атому кислорода:

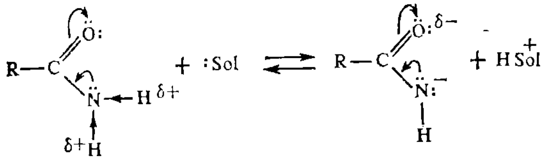


Протонированная форма амидов имеет структуру имидовых кислот и является сильной OH-кислотой. Например, pK_{BH^+} ацетамида равен 0,1, бензамида —2, капролактама 0,4.

Имиды являются очень слабыми основаниями, в этом они сравнимы со спиртами и эфирами.

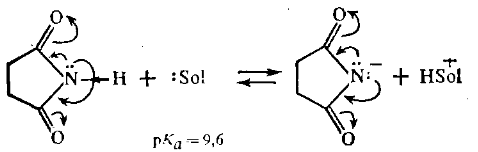
В протонированной форме амидов положительный заряд на углеродном атоме значительно больше, чем в амидной форме. Это способствует реакциям со слабыми нуклеофильными реагентами.

2. NH-Кислотность. Если в молекуле амида имеется связь N—H, возможна ионизация. Амиды являются слабыми NH-кислотами. Повышенная кислотность амидов по сравнению с аминами объясняется сильным влиянием карбонильной группы (эффект сопряжения, делокализация отрицательного заряда в анионе):

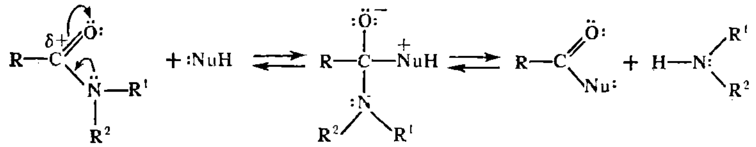


Кислотность ацетамида ($pK_a = 15$) сравнима с кислотностью метанола, кислотность бензамида $pK_a = 13{,}5$.

Имиды являются более сильными NH-кислотами, так как атом азота находится под влиянием двух карбонильных групп:



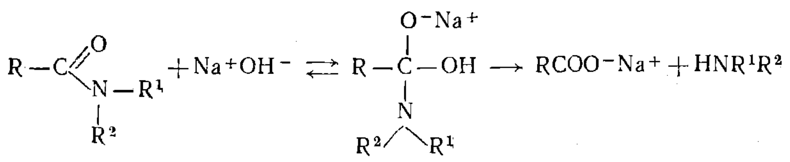
3. Реакции нуклеофильного замещения. В реакциях с нуклеофильными реагентами может произойти замещение группы NH_2 (NR_2):



Реакционная способность амидов меньше, чем сложных эфиров. Наиболее известны реакции с водой (гидролиз) и спиртами (алкоголиз).

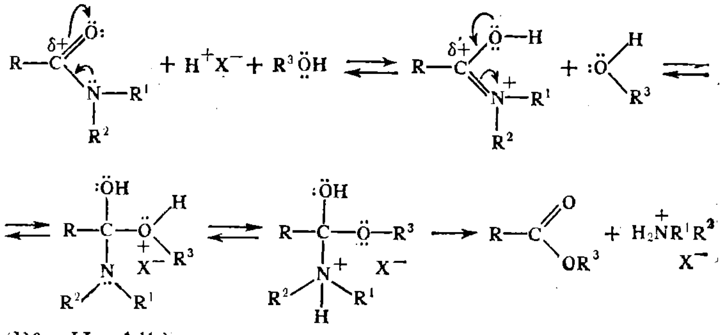
Гидролиз амидов легко происходит в присутствии щелочи или кислоты и очень медленно — в нейтральной среде.

В присутствии щелочи амиды превращаются в соль карбоновой кислоты и аммиак (амины):



Если R^1 или R^2 являются водородными атомами, промежуточно образуется также анион амида.

Присутствие кислоты активирует молекулу амида (протонирование), поэтому происходит реакция со слабыми О-нуклеофилами — водой и спиртами:



(R^3=H, Alk).

Имиды в реакциях с нуклеофилами более активны, так как влияние атома азота на одну карбонильную группу меньше.

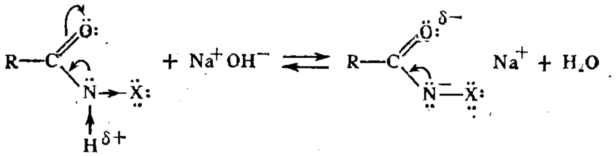
4. Образование и превращения N-галогенамидов. N-Незамещенные или N-монозамещенные амиды легко галогенируются у атома азота. Обычно действуют галогенами в присутствии оснований:

$$RCONH_2 \xrightarrow[NaOH]{X_2} RCONHX \xrightarrow[NaOH]{X_2} RCONX_2$$

N-Галогенамиды являются весьма нестабильными соединениями и обладают свойствами окислителя. Их применяют в качестве галогенирующих реагентов. Разрыв связи N—галоген может осуществиться гомолитически:

$$RCON\begin{matrix} R^1 \\ Br \end{matrix} \xrightarrow{t^\circ} RCO\dot{N}R^1 + \cdot Br$$

Особой реакционной способностью обладают N-галогенамиды со связью N—H, которые в щелочной среде образуют соли:

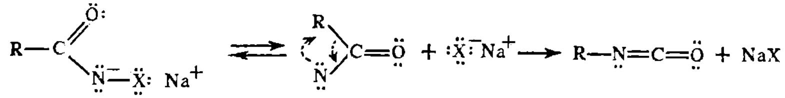


Соли N-галогенамидов при нагревании превращаются в первичные амины:

$$R-C\begin{matrix} {}^{\displaystyle O} \\ \overset{-}{N}X \end{matrix} \overset{+}{Na} + H_2O \xrightarrow{t^\circ} R-NH_2 + CO_2 + Na^+X^-$$

Впервые эту реакцию наблюдал А. Гофман в 1881 г. (расщепление амидов по Гофману).

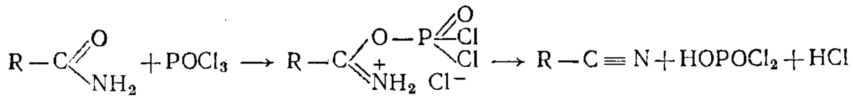
Промежуточными продуктами в реакции Гофмана являются изоцианаты, которые образуются в результате перегруппировки своеобразных частиц — *ацилнитренов*. Ацилнитрены — аналоги кетокарбенов — образуются из N-галогенамидов:



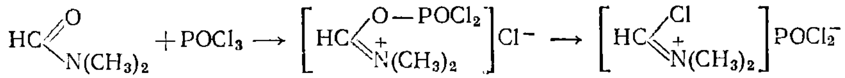
Изоцианаты очень легко реагируют с водой и образуют карбаминовые кислоты, которые декарбоксилируются:

$$R-N=C=O+H_2O \longrightarrow R-\underset{H}{\underset{|}{N}}-COOH \longrightarrow RNH_2+CO_2$$

5. Взаимодействие с электрофильными реагентами, дегидратация. Электрофильные реагенты атакуют кислородный атом. Сильные алкилирующие реагенты дают производные имидоэфиров (гл. XXXIII. Ж.1). Сильные кислоты Льюиса вызывают дальнейшие превращения. N-Незамещенные амиды превращаются в нитрилы (гл. XXXIII. К.1):



N,N-Дизамещенные амиды с $POCl_3$ дают производные хлорангидрида имидокислот — активные ацилирующие реагенты. Например, N,N-диметилформамид с $POCl_3$ дает соль N,N-диметилхлорформимидиния — активный формилирующий реагент (гл. XXIX.Б.4):



4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Формамид $HCONH_2$ — бесцветная гигроскопическая жидкость; кипит при 210,5 °С, смешивается с водой и спиртами.

Получают его из метилформиата и аммиака. Применяют в качестве растворителя и исходного в органическом синтезе.

N,N-Диметилформамид (ДМФА) — бесцветная жидкость со слабым запахом; кипит при 153 °С, смешивается с водой и органическими растворителями.

В промышленности его получают в больших количествах из диметиламина и оксида углерода под давлением.

ДМФА применяют в качестве растворителя для растворения ацетилена, полимеров, для проведения синтезов. ДМФА хорошо сольватирует катионы за счет взаимодействия с кислородным атомом, но не сольватирует анионы, нет подвижного водородного атома. Такие растворители называются биполярными апротонными (ср.

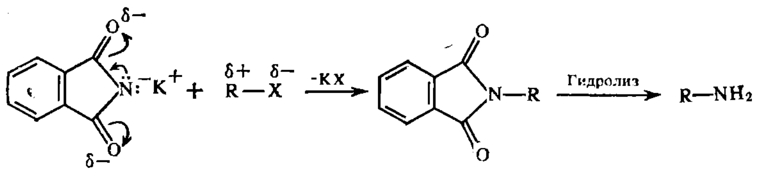
гл. XIX.3). ДМФА применяется также для реакций формилирования.

Сукцинимид (имид янтарной кислоты) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 126 °С, растворимое в воде.

Получают его нагреванием аммониевой соли янтарной кислоты. Сукцинимид используют в органическом синтезе. Важным его производным является N-бромсукцинимид, который применяют для бромирования и окисления органических соединений.

Фталимид — бесцветное кристаллическое вещество; т. пл. 238 °С, легко возгоняется.

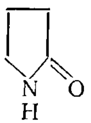
Получают его из фталевого ангидрида и аммиака при 170—240 °С. Фталимид является слабой NH-кислотой (pK_a=8,3). Он растворяется в водных щелочах, но постепенно происходит гидролиз с раскрытием цикла и образованием соли фталаминовой кислоты. Соли фталимида получают в безводных средах. Их используют в органическом синтезе, например для получения первичных аминов алкилированием и расщеплением полученного N-алкилфталимида (З. Габриэль, 1887)



Для гидролиза N-замещенных фталимидов используют щелочь, кислоту. Лучше всего использовать реакцию с гидразином, в результате чего образуется гидразид фталевой кислоты и первичный амин.

Фталимид используется для получения антраниловой кислоты и других аминокислот.

α-Пирролидон (γ-бутиролактам) представляет собой бесцветное низкоплавкое (т. пл. 25,6 °С) вещество с т. кип. 245 °С, растворяется в воде. Получают его из бутиролактона и аммиака.

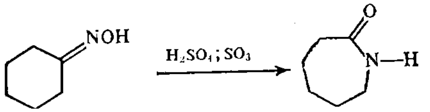


α-Пирролидон используют в качестве растворителя и для получения N-винилпирролидона, который является важным мономером для получения различных полимеров. Большое значение имеет чистый поливинилпирролидон с молекулярной массой около 20 000, который растворяется в воде. Его водный раствор используют в медицине как заменитель кровяной плазмы и для дезинтоксикации организма.

Производное пирролидона — N-метилпирролидон является хорошим биполярным апротонным растворителем. Он отлично растворяет также различные полимеры.

ε-Капролактам — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 68 °С, растворяется в воде.

Производится в значительных количествах. Одним из основных методов является перегруппировка Бекмана оксима циклогексанона в присутствии 20—25%-ного олеума:



При 250—260 °С капролактам в присутствии слабокислых или основных катализаторов полимеризуется с образованием полиамида — поли-ε-капроамид.

Полиамиды являются высокомолекулярными соединениями ($M \approx$10 000...30 000), макромолекулы которых содержат амидные группировки CONH.

Полиамиды получают двумя способами: из диаминов и дикарбоновых кислот или их производных и из ω-аминокарбоновых кислот или их лактамов.

В табл. 46 перечислены важнейшие полиамиды, которые используются в промышленности синтетических волокон и других изделий.

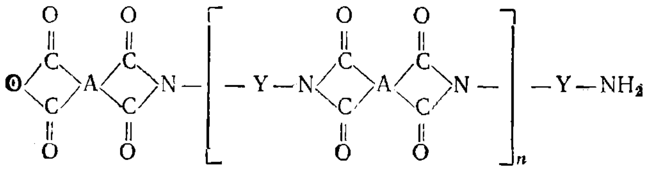
Таблица 46. **Важнейшие полиамиды**

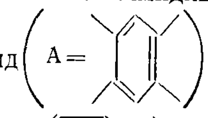
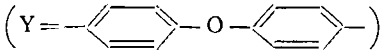
Полиамид	Формула	Т. пл., °С	Волокно
Полигексаметиленадипамид	$HOOC(CH_2)_4C(=O)NH-[-(CH_2)_6NHC(=O)(CH_2)_4C(=O)NH-]_n-(CH_2)_6NH_2$	250	Анид (США — найлон-6,6)
Поли-ε-капроамид	$HOOC(CH_2)_5-[-NHC(=O)(CH_2)_5-]_n-NH_2$	225	Капрон (США — найлон-6, ГДР — перлон)
Поли-ω-энантоамид	$HOOC(CH_2)_6-[-NHC(=O)(CH_2)_6-]_n-NH_2$	223	Энант (США — найлон-7)
Поли-ω-ундеканамид	$HOOC(CH_2)_{10}-[-NHC(=O)(CH_2)_{10}-]_n-NH_2$	180...185	Ундекан (США — найлон-11, Франция — рильсан)

Структурой полиамидов формально обладают также полипептиды и белки (гл. XXXIV.Г).

Полиимиды являются высокомолекулярными соединениями, макромолекулы которых содержат имидные группировки. Получают их из диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов.

Полиимидные пленки нерастворимы и имеют большую термическую стабильность (300—350 °С):

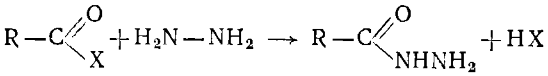


Обычно для получения полиимидных пленок применяют пиромеллитовый диангидрид  и 4,4′-диаминодифениловый эфир .

Используют полиимиды главным образом в качестве электроизоляционных материалов.

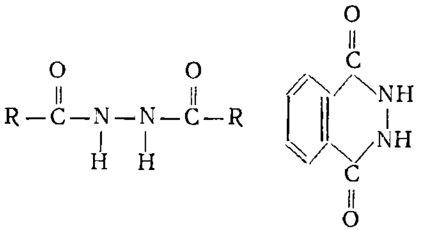
Е. ГИДРАЗИДЫ И АЗИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ГИДРОКСАМОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Гидразиды карбоновых кислот (ацилгидразины). Их получают взаимодействием функциональных производных карбоновых кислот с гидразином или его производными (алкил-, арилгидразинами):

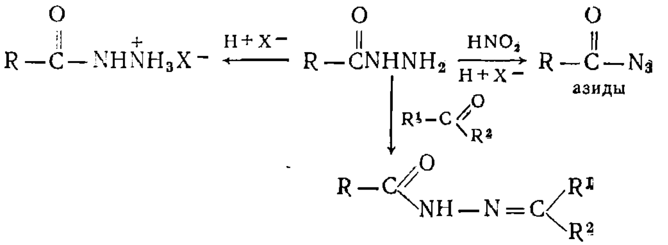


($X=Cl$, $OCOR$, OR^1, NH_2).

Известны также N, N-диацилгидразины и циклические гидразиды:

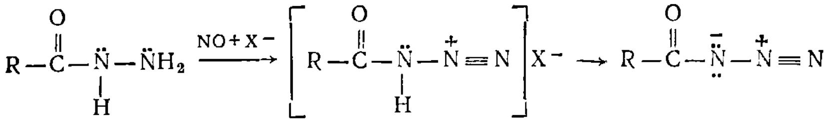


По своим свойствам гидразиды напоминают амиды. Отличия заключаются в том, что обычные гидразиды имеют группу NH_2, не сопряженную с карбонильной группой. Поэтому они являются основаниями, образуют соли с кислотами, реагируют с карбонильными соединениями и образуют N-ацилгидразоны, реагируют с азотистой кислотой:

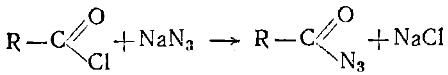


Применяют гидразиды в органическом синтезе.

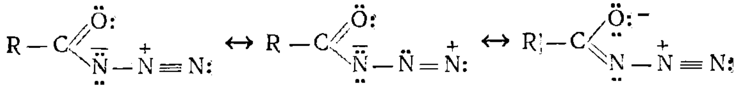
2. Азиды карбоновых кислот. Их получают нитрозированием гидразидов. Механизм взаимодействия аналогичен диазотированию аминов (гл. XXV. А.1):



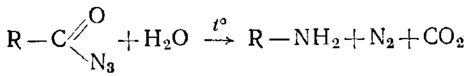
Второй метод заключается во взаимодействии неорганических азидов с ацилгалогенидами:



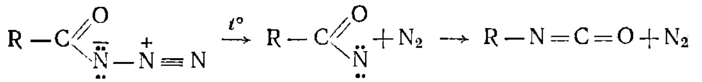
Строение азидной группировки напоминает строение диазоалканов (гл. XXV. Б.2), и ее можно изобразить с помощью нескольких резонансных структур:



Азиды являются малостабильными соединениями, низшие гомологи склонны к разложению со взрывом. Разложение азидов при нагревании в водных растворах ведет к первичным аминам:



Реакцию открыл Т. Курциус (1890). Механизм перегруппировки Курциуса подобен механизму реакции Гофмана. При распаде азида может образоваться ацилнитрен, который перегруппировывается в изоцианат:



Изоцианат при взаимодействии с водой дает карбаминовую кислоту, которая декарбоксилируется в амин.

Разложение азидов в растворе спиртов дает уретаны $RNHCOOR^1$. Разложение азидов в растворах можно провести без их предварительного выделения в чистом виде. Одним из таких вариантов является реакция карбоновых кислот с азотистоводородной кислотой HN_3 в присутствии сильной кислоты (серной, полифосфорной):

$$RCOOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} R-NH_2 + N_2 + CO_2$$

Эту реакцию открыл К. Шмидт (1923). Предполагают, что в реакции Шмидта промежуточными продуктами являются азиды карбоновых кислот.

Известны также реакции нуклеофильного замещения азидной группы при взаимодействии со щелочами, алкоксидами, аминами (гл. XXXIV. Г.4).

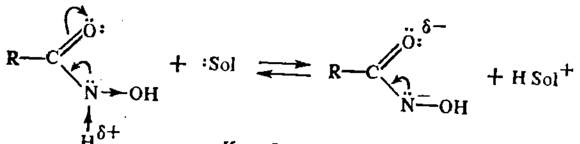
3. Гидроксамовые кислоты (N-ацилгидроксиламины). Эти соединения получают взаимодействием гидроксиламина с функциональными производными карбоновых кислот:

$$R-C(=O)X + H_2NOH \longrightarrow R-C(=O)-NH-OH + HX$$

($X = Cl$, $OCOR$, OR^1).

Гидроксамовые кислоты — бесцветные кристаллические вещества; они растворяются в воде, термически нестабильны.

В отличие от амидов они являются более сильными NH-кислотами:



$pK_a = 5{,}5\text{-}7{,}5$

Образуют комплексные соли с тяжелыми металлами: с Fe (III) — красные, с Cu (II) — зеленые.

Своеобразной реакцией гидроксамовых кислот является перегруппировка в первичные амины:

$$R-C(=O)NHOH \xrightarrow{\text{Кислота}} R-NH_2 + CO_2$$

Перегруппировка происходит в присутствии кислот Льюиса (например, $SOCl_2$), полифосфорной кислоты, P_2O_5, уксусного ангидрида. О-Ацилгидроксамовые кислоты перегруппировываются в мягких условиях:

$$R-C(=O)-N(H)-OC(=O)R^1 \xrightarrow{NaOH} R-C(=O)-\overset{-}{N}(Na^+)-OC(=O)R^1 \xrightarrow[H_2O]{t^\circ} R-NH_2 + CO_2 + R^1COONa$$

Перегруппировку гидроксамовых кислот открыл В. Лоссен (1872). Механизм перегруппировки Лоссена подобен механизму реакций Гофмана и Курциуса.

Ж. ИМИДОЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АМИДИНЫ

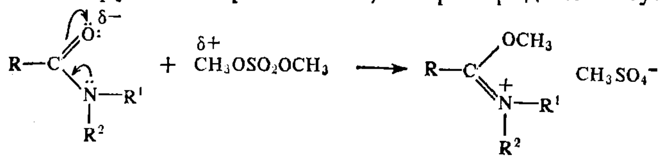
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Имидоэфиры получают из нитрилов присоединением спиртов в присутствии кислоты:

$$R-C\equiv N + R^1OH + HCl \longrightarrow R-C(=\overset{+}{N}H_2Cl^-)OR^1 \xrightarrow{NaOH} R-C(=NH)OR^1$$

В этой реакции вначале образуются соли имидоэфиров, из которых можно получить сами имидоэфиры.

Исходными для получения солей имидоэфиров могут служить также амиды, особенно N-замещенные. Их алкилируют сильными алкилирующими реагентами, например диметилсульфатом:



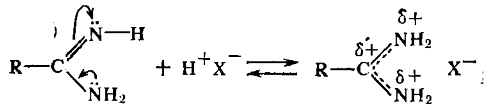
2. Амидины получают из имидоэфиров или нитрилов:

$$R-\overset{\delta+}{C}(=NH)OR^1 + :NH_3 \longrightarrow R-C(=NH)NH_2 + R^1OH$$

$$R-\overset{\delta+}{C}\equiv N + Na^+\,{}^-NH_2 \longrightarrow R-C(=N^-Na^+)NH_2 \xrightarrow{H_2O} R-C(=NH)NH_2$$

2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Основность. Как иминоэфиры, так и амидины являются основаниями, при этом амидины принадлежат к самым сильным органическим основаниям ($pK_{BH^+} = 12{,}4...12{,}5$). Катион N-незамещенного амидиния является симметричным образованием:



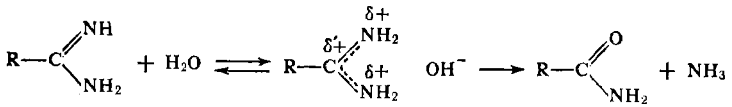
$(2\delta + \delta' = 1)$

Соли имидоэфиров и амидинов представляют собой устойчивые бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

2. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Имидоэфиры и амидины, подобно сложным эфирам и амидам, реагируют с различными нуклеофильными реагентами. При этом реакция идет у углеродного атома карбоксильной функции.

Имидоэфиры легко гидролизуются как в кислой, так и в щелочной средах, при этом образуются как сложные эфиры, так и амиды, а в конечном счете — карбоновые кислоты.

Амидины в кислой среде весьма стабильны, а в щелочной среде гидролизуются до амидов:

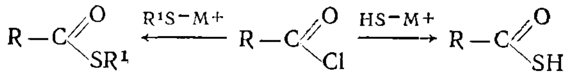


3. Реакции с карбонильными соединениями. Амидины конденсируются с альдегидами и кетонами подобно аминам. Важны реакции с β-дикетонами, в которых получаются производные пиримидина (гл. XXXIX. А.1.2).

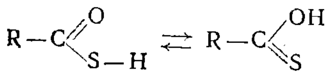
3. ТИОКИСЛОТЫ И ДИТИОКИСЛОТЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

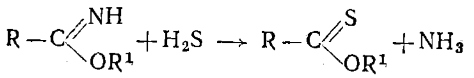
1. Тиокислоты и их функциональные производные получают из производных карбоновых кислот. Ацилирование гидросульфидов или тиолятов ацилхлоридами дает тиокислоты или S-эфиры тиокислот:



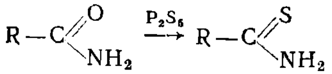
Тиокислоты являются таутомерной смесью тиольной формы (S-кислота) и тионной формы (O-кислота):



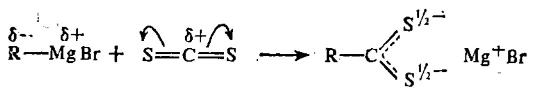
O-Эфиры тиокислот получают из имидоэфиров и H_2S:



Тиоамиды образуются при взаимодействии амидов с P_2S_5:



2. Дитиокислоты в виде солей легко получают присоединением металлорганических соединений к сероуглероду:

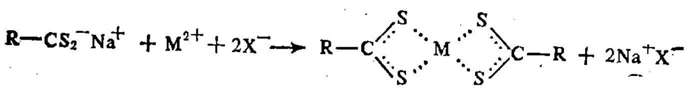


2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

1. Тиокислоты являются соединениями с неприятным запахом; в растворах они весьма нестабильны, в присутствии воды гидролизуются с выделением сероводорода.

Важны производные тиокислот. Некоторые эфиры обладают физиологической активностью. Тиомиды используют для синтеза гетероциклических соединений — тиазолов.

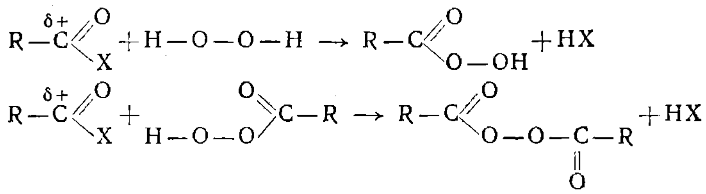
2. Дитиокислоты в свободном виде являются нестойкими веществами красного цвета. Соли дитиокислот практически используют в качестве аналитических реагентов. С ионами тяжелых металлов дитиокислоты образуют цветные водонерастворимые комплексы, которые растворяются в органических растворителях и экстрагируются ими из водных сред:



И. ПЕРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И АЦИЛПЕРОКСИДЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

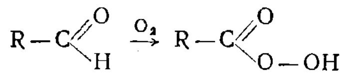
1. Ацилирование пероксида водорода. При воздействии на пероксид водорода ацилхлоридами или ангидридами в присутствии оснований или карбоновой кислотой в присутствии кислого катализатора образуются как пероксикарбоновые кислоты, так и ацилпероксиды:



Используют 30%-ный H_2O_2 (ацилирование ангидридами), 90—95%-ный H_2O_2 (ацилирование карбоновыми кислотами в присутствии серной кислоты) или Na_2O_2 (ацилирование ацилхлоридами).

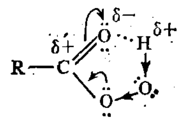
Ацилпероксиды в присутствии воды и оснований гидролизуются до пероксикарбоновой и карбоновой кислот.

2. Окисление альдегидов при пониженной температуре (—10. . .—20 °С) сухим кислородом дает пероксикарбоновые кислоты:



2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

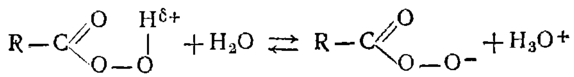
Пероксикарбоновые кислоты и ацилпероксиды являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами, нестабильными и взрывчатыми.



Энергия связи О—О только 143 кДж/моль (энергия связи С—О равна 350 кДж/моль). В молекулах пероксикарбоновых кислот образуется внутримолекулярная водородная связь.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

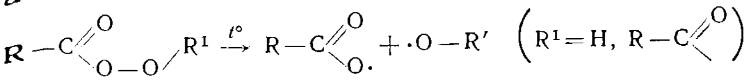
1. Кислотность. Пероксикарбоновые кислоты — значительно более слабые кислоты, чем карбоновые, ввиду того, что полярность связи О—Н меньше и в анионе невозможна делокализация отрицательного заряда:



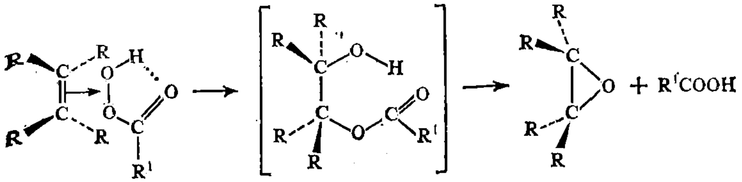
2. Термическое разложение. Пероксикарбоновые кислоты и ацилпероксиды являются термически малостабильными, при нагревании

происходит быстрое разложение, иногда со взрывом. Инициировать взрывное разложение могут также удар или трение. Взрывчатость уменьшается при увеличении молекулярной массы соединения.

Разложение начинается с гомолитического распада связи О—О, образуются свободные радикалы, которые вызывают дальнейшие реакции:

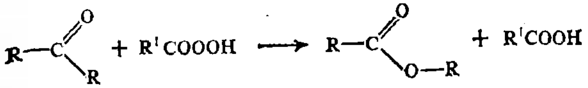


3. Пероксикарбоновые кислоты как окислители. Соединения специфически реагируют с алкенами и образуют эпоксиды (Н. А. Прилежаев, 1909). Предполагают, что пероксикарбоновые кислоты выступают в качестве электрофильного окислителя:



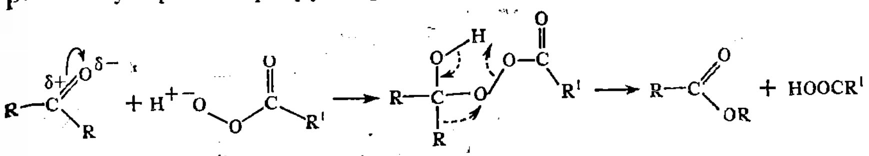
Пероксикарбоновые кислоты легко окисляют сульфиды до сульфонов, амины до N-оксидов и азосоединений, фосфины до фосфиноксидов, иодарены до иодозиларенов и др.

Своеобразно происходит реакция с кетонами, в которой образуются сложные эфиры или лактоны (А. Байер, В. Виллигер, 1899):





В этой реакции (перегруппировка Байера — Виллигера) вначале происходит нуклеофильное присоединение аниона пероксикарбоновой кислоты к карбонильной группе, после чего следует внутримолекулярная перегруппировка:



4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Пероксиуксусная кислота (перуксусная кислота) — бесцветная жидкость; т. кип. 25 °С (при 1,6 кПа), плотность $d_4^{15}=1{,}226$, хорошо растворяется в воде и органических растворителях. При 100—110 °С разлагается со взрывом.

Получают пероксиуксусную кислоту окислением уксусного альдегида кислородом. Растворы ее в уксусной кислоте получают взаимодействием уксусного ангидрида с 30%-ным раствором H_2O_2.

Пероксиуксусную кислоту используют в качестве сильного и специфического окислителя.

Пероксибензойная кислота (пербензойная кислота, реагент Прилежаева) — бесцветное кристаллическое вещество, с т. пл. 41 °С, слабо растворяется в воде.

Ее получают из бензоилпероксида:

$$C_6H_5COOOCOC_6H_5 + Na^{+}\,{}^{-}OCH_3 \longrightarrow C_6H_5COO^{-}Na^{+} + C_6H_5COOCH_3$$

Пероксибензойную кислоту используют в органическом синтезе для получения эпоксидов и для других реакций окисления. Такое же применение нашли некоторые ее производные, например *м*-хлорпероксибензойная кислота.

Бензоилпероксид — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся с разложением при 100 °С, нерастворимое в воде.

Получают из бензоилхлорида и H_2O_2 в водном растворе в присутствии щелочи. Используют в качестве инициатора полимеризации в различных реакциях полимеризации.

К. НИТРИЛЫ (ЦИАНИДЫ)

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Превращения карбоновых кислот и их производных. Для получения нитрилов часто используются амиды. При взаимодействии с $POCl_3$ или P_2O_5 амиды отщепляют молекулу воды:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + POCl_3 \longrightarrow R-C\equiv N + HPO_2Cl_2 + HCl$$

В промышленности применяется также каталитическая дегидратация амидов над Al_2O_3. Над катализатором пропускают смесь карбоновой кислоты и аммиака. Происходит образование амида и его дегидратация:

$$RCOOH + NH_3 \xrightarrow[300-400\,°C]{Al_2O_3} R-CN + 2H_2O$$

2. Дегидратация оксимов. Альдоксимы в присутствии кислот отщепляют воду, образуя нитрилы:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{\text{кислота}} R-C\equiv N + H_2O$$

3. Получение нитрилов замещением других групп цианогруппой. Нитрилы получаются алкилированием цианидов натрия или калия:

$$\overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{X} + Na^{+}:\overset{-}{C}\equiv N \longrightarrow R-C\equiv N + Na^{+}X^{-}$$

(X-галоген, OSO_2R^1)

Производные аренов получают арилированием цианида меди (I) в растворе диметилформамида или гексаметилтриамида фосфорной кислоты:

$$Ar-X+CuCN \xrightarrow[t^\circ]{ДМФА} Ar-C\equiv N+CuX$$

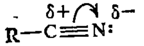
(X=I, Br)

Исходными для получения нитрилов могут быть также арендиазониевые соли (гл. XXV.A.3).

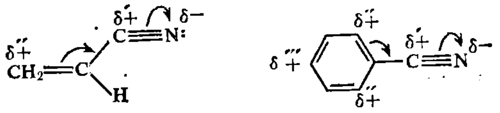
2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Нитрилы являются бесцветными веществами, первые представители ряда имеют слабый своеобразный запах и растворяются в воде.

Соединения содержат полярную электроноакцепторную цианогруппу. В цианогруппе оба атома находятся в состоянии *sp*-гибридизации:



Если цианогруппа находится у двойной связи или бензольного цикла, происходит сильная поляризация связей:



Электронные эффекты (—*I*, —*M*) подобны эффектам нитрогруппы, только выражены несколько слабее (см. Введ. 7.3).

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Нитрилы присоединяют нуклеофильные реагенты к тройной связи. В случае слабых нуклеофилов необходима активация группы кислотами. Если в молекуле нитрила в α-положении имеется связь C—H, возможно образование карбаниона и дальнейшие реакции. Известны реакции гидрирования нитрилов.

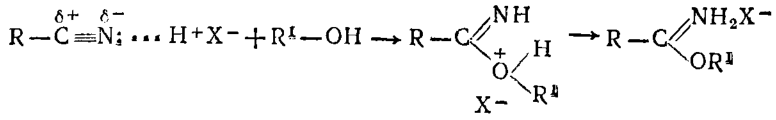
1. Присоединение нуклеофильных реагентов. Нитрилы легко реагируют с сильными нуклеофильными анионными реагентами (карбанионами, амидами металлов, щелочами, алкоксидами, тиолятами):

$$R-\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N}+Na^+{:}Y^- \longrightarrow R-C{\overset{\ddot{N}{:}^-Na^+}{\underset{Y}{\lessgtr}}} \xrightarrow{H_2O} R-C{\overset{\ddot{N}H}{\underset{Y}{\lessgtr}}}$$

($Y=CHR^1R^2$, NHR^1, OH, OR^1 SR^1)

Реакции нитрилов со слабыми нуклеофилами (водой, спиртами) катализируют кислоты, которые образуют водородные связи с атомом азота. Нитрилы являются очень слабыми N-основаниями

($pK_{BH^+}\approx-10$):

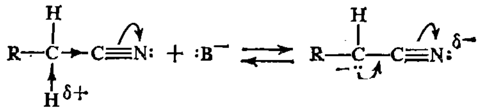


(R^1=H, алкил).

Так, при гидролизе нитрилов в присутствии кислот получаются амиды:

$$R-C\equiv N+H_2O \xrightarrow{H^+X^-} R-C{\overset{NH}{\underset{OH}{\lessgtr}}} \longrightarrow R-C{\overset{NH_2}{\underset{O}{\lessgtr}}}$$

2. Реакции α-углеродных атомов. Нитрилы, подобно функциональным производным карбоновых кислот, являются слабыми CH-кислотами, в присутствии сильных оснований образуется сопряженный карбанион:



Такой карбанион легко присоединяется к карбонильным соединениям (реакции типа альдольной конденсации) и к нитрилам.

3. Гидрирование. Нитрилы обычно гидрируют каталитически и получают первичные амины:

$$R-C\equiv N \xrightarrow[Ni]{H_2} R-CH_2NH_2$$

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Ацетонитрил — бесцветная жидкость со слабым запахом, кипит при 81,6 °C, хорошо смешивается с водой и органическими растворителями. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 76 °C и содержащую 16% воды.

В промышленности ацетонитрил получают каталитическим способом из уксусной кислоты и аммиака.

Ацетонитрил широко применяется в качестве растворителя. Он хорошо растворяет органические соединения, а также некоторые неорганические соли.

Акрилонитрил представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 77 °C; растворяется в воде, ядовит.

В промышленности акрилонитрил получают каталитически из пропена, аммиака и кислорода:

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[Кат.;\ t^\circ]{O_2;\ NH_3} CH_2=CH-C\equiv N$$

Его получают также из ацетилена (гл. IV.4.1) и дегидратацией $HOCH_2CH_2CN$.

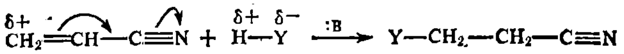
Акрилонитрил легко полимеризуется и образует полиакрилонитрил ($M \sim 40\,000$—$70\,000$):

$$CH_3-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-\left[-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-\right]_n-CH=CH-CN$$

Полиакрилонитрил используют для получения синтетического волокна (нитрон, орлон).

При сополимеризации акрилонитрила и бутадиена получают бутадиеннитрильный каучук.

Акрилонитрил является исходным веществом для различных органических синтезов, например реакции цианэтилирования:



Малонодинитрил — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 30—31 °C. Его получают из амида циануксусной кислоты:

$$N\equiv C-CH_2-C\Big\langle{}^{O}_{NH_2} \xrightarrow{POCl_3} N\equiv C-CH_2-C\equiv N$$

Малонодинитрил имеет активную метиленовую группу, является CH-кислотой ($pK_a \approx 11$), легко образует анион, представляет собой сильный C-нуклеофил. Малонодинитрил вступает в различные реакции конденсации с использованием как активной метиленовой группы, так и цианогрупп. Его используют в органическом синтезе для получения соединений с несколькими цианогруппами, а также для получения гетероциклических соединений.

Адиподинитрил — бесцветная жидкость с т. кип. 295 °C.

В промышленности его получают электрохимической гидродимеризацией акрилонитрила:

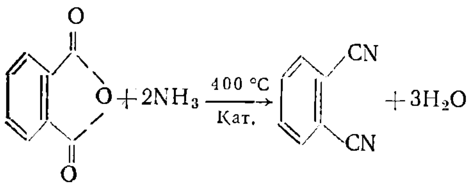
$$NC-CH=CH_2+CH_2=CH-CN \xrightarrow{+2e^-;\ 2H^+} NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$$

Известны также каталитические методы димеризации акрилонитрила.

Адиподинитрил является одним из основных исходных веществ для получения мономеров (адипиновой кислоты, гексаметилендиамина, капролактама).

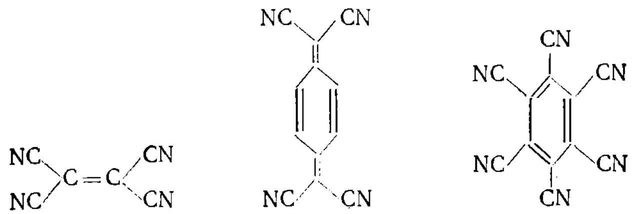
Фталодинитрил — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 141 °C.

В промышленности его получают из фталевого ангидрида и аммиака:



Фталодинитрил используют для получения фталоцианиновых красителей.

Полицианоуглеводороды. Ненасыщенные углеводороды и арены с четырьмя и больше цианогруппами в молекуле обладают особыми свойствами, они являются сильными электроноакцепторами и легко присоединяют электрон с образованием устойчивых анион-радикалов (сравните с хинонами, гл. XXX.3.2):



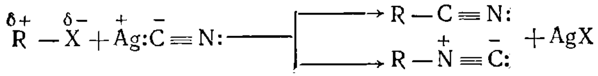
тетрацианоэтилен (СЭ=2,75 эВ) тетрацианохинодиметан (СЭ=2,8 эВ) гексацианобензол (СЭ=2,55 эВ)

Полицианоуглеводороды с электронодонорными соединениями образуют комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Многие комплексы тетрацианохинодиметана обладают металлической электропроводностью (органические металлы, см. гл. XXXVII. Б.2).

Л. ИЗОЦИАНИДЫ (ИЗОНИТРИЛЫ)

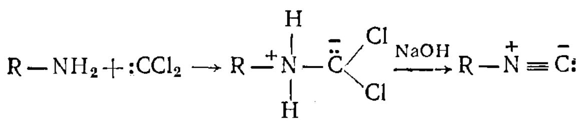
Изоцианиды (изонитрилы) только формально можно рассматривать как производные карбоновых кислот. Фактически они являются производными нитрила муравьиной кислоты HCN (цианистого водорода).

1. Методы получения. а) А л к и л и р о в а н и е ц и а н и д о в. При алкилировании AgCN галогеналканами наряду с нитрилами образуются также изоцианиды (изонитрилы):



В этой реакции проявляется амбидентный характер цианид-иона.

б) Р е а к ц и я п е р в и ч н ы х а м и н о в с д и х л о р к а р б е н о м. Первичные амины при взаимодействии с хлороформом и щелочью образуют изоцианиды. Предполагают, что атом азота атакуется дихлоркарбеном:



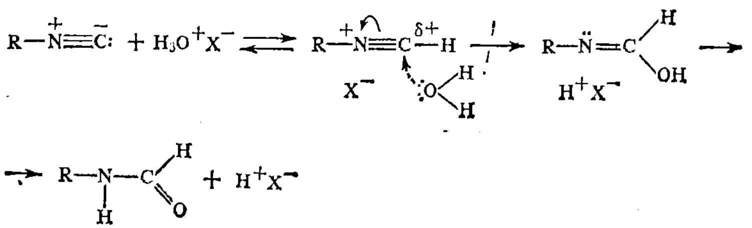
Эту реакцию можно использовать для качественного обнаружения (по запаху) первичных аминов (изонитрильная реакция, А. Гофман, 1868).

2. Физические свойства и строение. Изоцианиды — бесцветные ядовитые вещества, обычно жидкости с очень неприятным запахом.

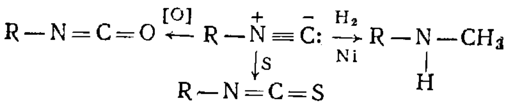
Молекулы изоцианидов содержат полярную тройную связь, при этом атом азота образует четыре связи, а на углеродном атоме имеется неподеленная электронная пара. Изоцианидная группировка является по электронной структуре некоторым аналогом оксида углерода СО. Изонитрилы принадлежат к нуклеофильным реагентам.

3. Химические свойства. Применение. Изоцианиды реагируют с электрофильными частицами по атому углерода. Затем следуют дальнейшие превращения.

Например, в водном растворе в присутствии кислот происходит гидролиз изоцианидов до формамидов:



Окисление изоцианидов дает изоцианаты, гидрирование — вторичные амины:



Изоцианиды благодаря высокой реакционной способности используют в органическом синтезе.

Глава XXXIV

ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИЕ РАЗЛИЧНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

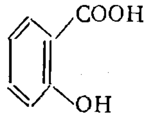
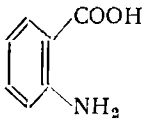
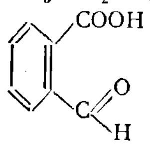
КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Наиболее известными из производных карбоновых кислот являются следующие:

1) галогенкарбоновые кислоты,
2) гидроксикарбоновые кислоты,
3) аминокарбоновые кислоты,
4) оксокарбоновые кислоты.

Каждая подгруппа может быть еще подразделена в зависимости от числа функциональных групп и их положения по отношению к карбоксильной группе (α-, β-, γ-, δ-, ...).

Таблица 47. **Номенклатура галогенкарбоновых, гидроксикарбоновых, аминокарбоновых и оксокарбоновых кислот**

Формула кислоты	Название		
	тривиальное	по рациональной номенклатуре	по систематической номенклатуре
$ClCH_2COOH$		Хлоруксусная кислота	Хлорэтановая кислота
CF_3COOH		Трифторуксусная кислота	Трифторэтановая кислота
$BrCH_2\underset{Br}{\underset{\vert}{C}}HCOOH$		α,β-Дибромпропионовая кислота	2,3-Дибромпропановая кислота
$CH_3\underset{OH}{\underset{\vert}{C}}HCOOH$	Молочная кислота	α-Гидроксипропионовая кислота	2-Гидроксипропановая кислота
$HO\underset{CH_2COOH}{\underset{\vert}{C}}HCOOH$	Яблочная кислота	Гидроксиянтарная кислота	Гидроксибутандиовая кислота
$HOCHCOOH$ / $HOCHCOOH$	Винная кислота	Дигидроксиянтарная кислота	2,3-Дигидроксибутандиовая кислота
	Салициловая кислота	о-Гидроксибензойная кислота	
$CH_3\underset{NH_2}{\underset{\vert}{C}}HCOOH$	α-Аланин	α-Аминопропионовая кислота	2-Аминопропановая кислота
$H_2NCH_2CH_2COOH$	β-Аланин	β-Аминопропионовая кислота	3-Аминопропановая кислота
	Антраниловая кислота	о-Аминобензойная кислота	
$O{=}C(H){-}COOH$	Глиоксиловая кислота		Оксоэтановая кислота
$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}COOH$	Пировиноградная кислота	α-Кетопропионовая кислота	2-Оксопропановая кислота
$O{=}C(H){-}CH_2COOH$	Малональдегидная кислота	Формилуксусная кислота	3-Оксопропановая кислота
$CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_2COOH$	Ацетоуксусная кислота	Ацетилуксусная кислота, β-кетомасляная кислота	3-Оксобутановая кислота
	Фталальдегидная кислота	о-Формилбензойная кислота	

Номенклатура этих соединений аналогична номенклатуре карбоновых кислот. Для многих гидрокси- и аминокарбоновых кислот сохраняются тривиальные названия (табл. 47). Для обозначения класса соединений часто применяют сокращенные названия — гидроксикислоты (оксикислоты), аминокислоты, оксокислоты.

А. ГАЛОГЕНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. α-Галогенкарбоновые кислоты получают галогенированием карбоновых кислот галогеном (кроме иода). Фторирование ведет к перфторкарбоновым кислотам. В промышленности это осуществляется электрохимически в растворе жидкого HF. Продуктами реакции являются ацилфториды:

$$CH_3COOH \xrightarrow[\text{электролиз}]{HF} CF_3-C\overset{O}{\underset{F}{\lessgtr}} \xrightarrow{H_2O} CF_3COOH$$

$$C_nH_{2n+1}COOH \xrightarrow[\text{электролиз}]{HF} C_nF_{2n+1}C\overset{O}{\underset{F}{\lessgtr}} \xrightarrow{H_2O} C_nF_{2n+1}COOH$$

Хлорирование карбоновых кислот происходит при нагревании и освещении реакционной смеси. При хлорировании уксусной кислоты образуются все три возможных продукта:

$$CH_3COOH \xrightarrow[t^\circ]{Cl_2} ClCH_2COOH \xrightarrow[t^\circ]{Cl_2} Cl_2CHCOOH \xrightarrow[t^\circ]{Cl_2} CCl_3COOH$$

Хлорирование других карбоновых кислот (пропионовой, масляной и др.) дает не только α-, но также β- и γ-замещенные хлоркарбоновые кислоты. Преимущественно в α-положение карбоновые кислоты хлорируются в присутствии PCl_3.

Бромирование карбоновых кислот идет в присутствии красного фосфора (или PBr_3). Продуктами реакции являются бромиды α-бромкарбоновых кислот. В этой реакции вначале образуются ацилбромиды, которые затем легко бромируются. Предполагают, что бром реагирует с енольной формой ацилбромида:

$$RCH_2C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}} \xrightarrow[Br_2]{P} RCH_2C\overset{O}{\underset{Br}{\lessgtr}} \rightleftarrows RCH=C\overset{OH}{\underset{Br}{\lessgtr}} \xrightarrow{Br_2} \underset{\underset{Br}{|}}{RCH}C\overset{O}{\underset{Br}{\lessgtr}}$$

Реакции бромирования и хлорирования карбоновых кислот в присутствии красного фосфора открыли и исследовали К. Хелль (1881), Я. Фольгард (1887), Н. Д. Зелинский (1887).

α-Фтор- и α-иодкарбоновые кислоты получают реакцией нуклеофильного замещения атомов хлора или брома:

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{R}CHCOOR^1 + Na^+X^- \longrightarrow \underset{\underset{X}{|}}{RCH}COOR^1 + Na^+Cl^-$$

($X=F$, I; $R^1=H$, алкил).

2. β-Галогенкарбоновые кислоты получают из α,β-ненасыщенных карбоновых кислот:

$$RCH=CHCOOH + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow \underset{\underset{X}{|}}{RCH}CH_2COOH \quad (\text{здесь } X=Cl,\ Br,\ I)$$

3. γ-, δ-, ε- и ω- Галогенкарбоновые кислоты имеют свои специфические методы получения. В лаборатории их можно получить из соответствующих гидроксикислот.

Галогенкарбоновые кислоты $Cl(CH_2CH_2)_nCOOH$ получают из 1,1,1,ω-тетрахлоралканов:

$$Cl\,(CH_2CH_2)_n\,CCl_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} Cl\,(CH_2CH_2)_n\,COOH \quad (n=2,\ 3,\ 4,\ 5)$$

которые, в свою очередь, получают реакцией теломеризации (гл. II.4.6).

2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галогенкарбоновые кислоты представляют собой бесцветные жидкие или кристаллические вещества, растворимые в воде. Растворы имеют кислую реакцию.

1. Кислотность. Галогенкарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем незамещенные (табл. 48), и легко образуют соли:

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{R}CHCOOH + H_2O \rightleftarrows \underset{\underset{Cl}{|}}{R}CHCOO^- + H_3O^+$$

Таблица 48. **Константы кислотности pK_a некоторых карбоновых и галогенкарбоновых кислот в водных растворах**

Кислота	pK_a	Кислота	pK_a
CH_3COOH	4,76	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4,82
FCH_2COOH	2,58	$CH_3CH_2CH(Cl)COOH$	2,85
$ClCH_2COOH$	2,86		
$BrCH_2COOH$	2,90	$CH_3CH(Cl)CH_2COOH$	4,05
ICH_2COOH	3,17		
CCl_3COOH	0,65		
CF_3COOH	−0,2	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4,60

В значениях констант кислотности галогенкарбоновых кислот ясно прослеживается электроноакцепторное действие атомов галогена (индуктивный эффект $-I$) в зависимости от типа галогена, числа атомов галогена и их положения (расстояния от карбоксильной группы). Наиболее сильной карбоновой кислотой является трифторуксусная. Индукционный эффект атомов галогена увеличивается в ряду I, Br, Cl, F и его действие уменьшается с увеличе-

нием расстояния от реакционного центра (карбоксильной группы) (см. индуктивные константы в Введ. 7.3).

2. Реакции в карбоксильной группе. Галогенкарбоновые кислоты образуют все известные функциональные производные, например ацилхлориды, сложные эфиры, амиды:

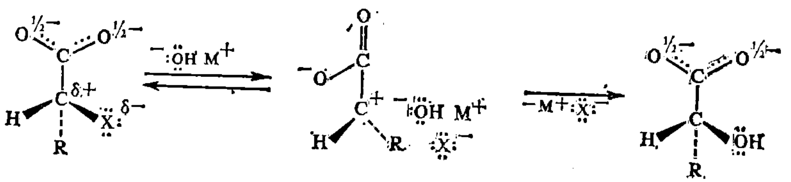
$$ClCH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} ClCH_2C(=O)Cl \xrightarrow{ROH} ClCH_2C(=O)OR \xrightarrow{NH_3} ClCH_2C(=O)NH_2$$

3. Реакции нуклеофильного замещения атомов галогена. α-Галогенкарбоновые кислоты и их производные легко реагируют с различными нуклеофильными реагентами. Скорости реакций, как правило, больше, чем в случае галогеналканов, что объясняется индуктивным эффектом карбоксильной группы:

$$R-\overset{\delta+}{C}H(X)-C(=O)Y + :NuH \longrightarrow R-CH(:Nu)-C(=O)Y + HX$$

$(:NuH = H_2O,\ NH_3,\ HNR^1R^2,\ HSR^1$ и др.).

В случае реакций карбоксилат-иона α-галогенкарбоновых кислот с нуклеофильными реагентами происходит внутримолекулярная стабилизация карбокатиона. Реакции обычно протекают согласно механизму S_N1 (гл. VII.4.3), но с сохранением конфигурации:



Конкретный пример приведен при рассмотрении вальденовского обращения (гл. XXXIV.Б.3).

α-Галогенкарбоновые кислоты являются исходными веществами для получения гидрокси- и аминокислот.

Аналогичные реакции протекают с β-, γ-, δ- и ω-галогенкарбоновыми кислотами. Для β-галогенкарбоновых кислот характерны также реакции отщепления, которые могут протекать одновременно с реакциями нуклеофильного замещения:

$$RCH(X)-CH_2COOH \xrightarrow{:NuH} RCH(:Nu)CH_2COOH + RCH{=}CHCOOH$$

4. Декарбоксилирование. α-Дигалогенкарбоновые кислоты и особенно α-тригалогенкарбоновые кислоты при нагревании декарбоксилируются:

$$CX_3COOH \xrightarrow{t^\circ} CHX_3 + CO_2 \quad (X = Cl,\ Br)$$

Легко декарбоксилируются соли тригалогенуксусных кислот, они служат источником дигалогенкарбенов:

$$CX_3COO^-Na \xrightarrow{t^\circ} X_3C:^-Na^+ + CO_2$$

$$X_3C:^-Na^+ \rightleftarrows X_2C: + Na^+X^- \quad (X = Cl,\ Br)$$

3. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Хлоруксусная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 61°С; хорошо растворяется в воде и органических растворителях.

В промышленности хлоруксусную кислоту получают хлорированием уксусной кислоты в присутствии хлоридов фосфора или серы. Применяют также метод гидратации и гидролиза трихлорэтилена в растворе 90%-ной серной кислоты при 180 °С:

$$CCl_2{=}CHCl + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} Cl_2C(OH)-CHCl(H) \xrightarrow{H_2O} HOOCCH_2Cl$$

Хлоруксусная кислота является важным исходным веществом для получения красителей, ионитов, гербицидов, комплексонов и др.

Трифторуксусная кислота — бесцветная жидкость с острым запахом; т. кип. 72,4 °С, на воздухе дымит, при соприкосновении с кожей вызывает раздражение и ожоги. Неограниченно смешивается с водой и органическими растворителями.

В промышленности ее получают электрохимическим фторированием уксусной кислоты или уксусного ангидрида.

Трифторуксусную кислоту используют в органическом синтезе в качестве растворителя и эффективного кислого катализатора. Из производных трифторуксусной кислоты используют ангидрид $(CF_3CO)_2O$ — бесцветную жидкость с т. кип. 38,5 °С. Это эффективный катализатор для реакции ацилирования и водоотнимающее средство.

Б. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

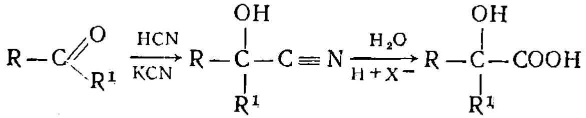
К гидроксикислотам относятся гидроксикарбоновые, гидроксидикарбоновые, гидрокситрикарбоновые, дигидроксикарбоновые, дигидроксидикарбоновые кислоты и т. д., а также фенолкарбоновые кислоты.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. α-Гидроксикислоты легко получают из α-галогенкарбоновых кислот:

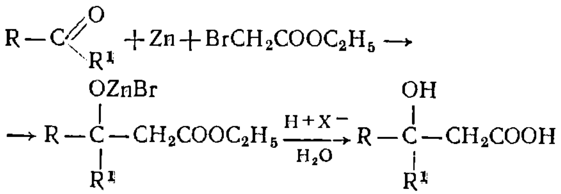
$$RCH(Cl)COOH + H_2O \xrightarrow{t^\circ} R-CH(OH)COOH + HCl$$

Вторым методом является циангидринный, который заключается в присоединении цианистого водорода к карбонильному соединению с последующим гидролизом образовавшегося α-гидроксинитрила (циангидрина):



Некоторые α-гидроксикислоты найдены в природных продуктах. Природные α-гидроксикислоты оптически активны. Синтетически получаются оптически неактивные α-гидроксикислоты (рацемические смеси).

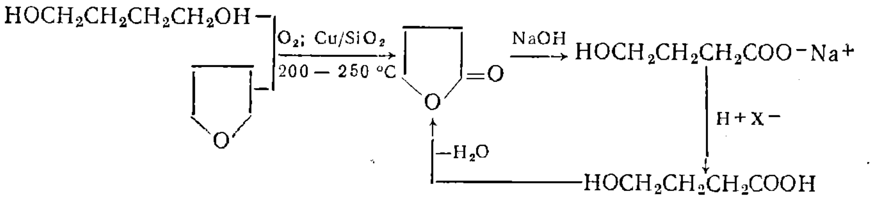
2. β-Гидроксикислоты легко получаются по методу, разработанному С. Реформатским (1887). Реакция Реформатского заключается во взаимодействии сложных эфиров α-галогенкарбоновых кислот с карбонильными соединениями в присутствии цинка:



Предполагают, что промежуточными продуктами в этой реакции являются цинкорганические соединения $BrZnCH_2COOC_2H_5$, которые присоединяются к карбонильной группе.

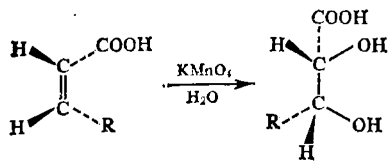
К другим методам получения β-гидроксикислот относятся присоединение воды к α, β-ненасыщенным кислотам, гидролиз β-галогенкарбоновых кислот, гидрирование β-оксокарбоновых кислот.

3. γ- и δ-Гидроксикислоты получают различными методами. В качестве примера можно привести получение γ-гидроксимасляной кислоты:



Каталитическим окислением бутандиола-1,4 или тетрагидрофурана получаются лактон γ-гидроксимасляной кислоты (γ-бутиролактон, бутанолид), щелочным гидролизом которого получают γ-гидроксикислоту в виде соли.

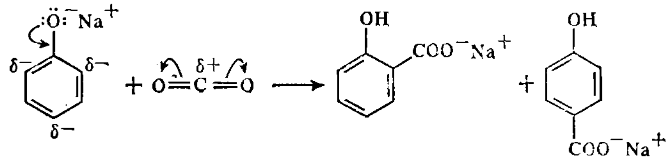
4. Дигидроксикарбоновые и дигидроксидикарбоновые кислоты могут быть получены из ненасыщенных карбоновых кислот окислением двойной связи $KMnO_4$ или H_2O_2:



(R = H, Alk, COOH)

Окисление $KMnO_4$ происходит стереоселективно, как *цис*-присоединение (Гл. II. 4.4).

5. Фенолкарбоновые кислоты могут быть получены из производных аренов известными методами введения карбоксильной группы или гидроксильной группы в бензольный цикл. Широкое промышленное применение нашло карбоксилирование фенолов в виде солей (фенолятов) CO_2. Реакцию открыл Г. Кольбе (1860) и усовершенствовал Р. Шмитт (1885) проведением процесса под давлением:

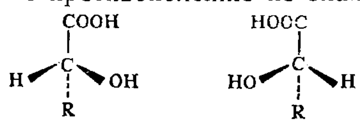


В качестве побочного продукта образуется *п*-гидроксибензойная кислота. Реакцию обычно проводят при температурах 100. . . . . .200 °С и под давлением 1—10 МПа.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гидроксикислоты являются бесцветными жидкими или кристаллическими веществами; они растворяются в воде, имеют кислый вкус.

1. Пространственная изомерия и оптическая активность. Молекулы всех α-гидроксикислот, кроме гликолевой кислоты, содержат асимметрический атом углерода, они хиральны. Чистые энантиомеры оптически активны, их удельное вращение равно по величине, но противоположно по знаку. Смесь равных количеств энантиомеров оптически неактивна (рацемат, рацемическая смесь).



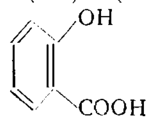
D-,R- *L-,S-*

α-Гидроксикислоты, подобно гидроксиальдегидам и моносахаридам, могут быть причислены к *D*- или *L*-ряду.

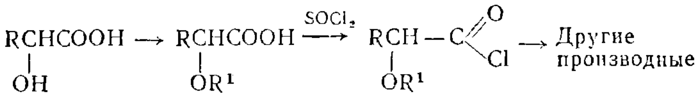
По *R*,*S*-номенклатуре *D*-ряд обычных α-гидроксикислот (R = алкил, арил) и α-гидроксидикарбоновых кислот ($R = CH_2COOH$) соответствует R-конфигурации (см. гл. VII. 3.3, гл. XXIX.Б.1, старшинство заместителей уменьшается в ряду OH, COOH, R).

2. Кислотность. Все гидроксикислоты являются более сильными кислотами по сравнению с обычными карбоновыми кислотами (табл. 49), здесь проявляется электроноакцепторный индуктивный эффект (—*I*) гидроксильной группы.

Таблица 49. **Константы ионизации pK_a некоторых гидроксикислот (H_2O, 25°C)**

Соединение	p$K_{a,1}$	p$K_{a,2}$
$CH_3CH(OH)COOH$	3,06	
$HOCH(COOH)_2$	2,37	4,74
$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	2,93	4,23
	3,00	

3. Реакции карбоксильной группы. Для гидроксикислот характерны обычные реакции карбоновых кислот: ионизация карбоксильной группы, образование солей, сложных эфиров, амидов, ацилхлоридов. Отчасти осуществлению этих реакций мешает присутствие гидроксильной группы, которая тоже может вступать в реакции. Поэтому ее обычно «защищают», превращая в простую или сложноэфирную группировку:

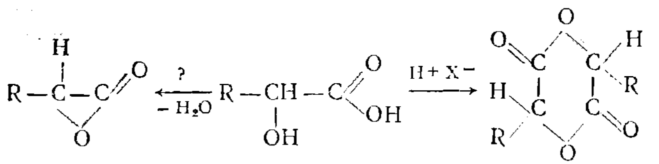


4. Реакции гидроксильной группы. Гидроксикислотам свойственны обычные реакции спиртов, например, они образуют простые и сложные эфиры, окисляются и др. Проведению отдельных реакций мешает карбоксильная группа, поэтому ее защищают превращением в сложноэфирную группировку.

β-Гидроксикислоты легко отщепляют воду и образуют ненасыщенные карбоновые кислоты.

5. Реакции, в которых карбоксильная и гидроксильная группы участвуют совместно. Взаимодействие карбоксильной и гидроксильной групп гидроксикислот может привести к образованию циклических сложных эфиров — *лактонов* или *лактидов*.

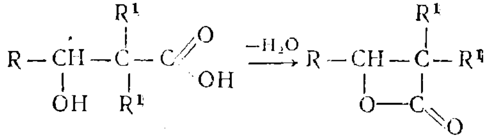
α-Гидроксикислоты образуют лактиды — циклические сложные эфиры — из двух молекул кислот:



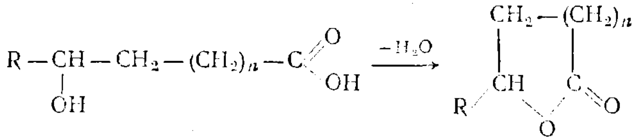
α-лактон лактид

Стабильные α-лактоны до сих пор не получены.

β-Гидроксикислоты могут быть превращены в β-лактоны только специальными методами:

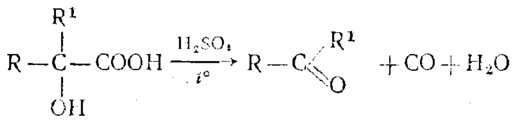


γ,δ-Гидроксикислоты очень легко образуют стабильные γ- и δ-лактоны:



(здесь $n=1$, 2).

Своеобразно реагируют α-гидроксикислоты в растворе концентрированной серной кислоты. Они расщепляются с выделением CO и H_2O, в результате α-гидроксикислоты превращаются в альдегиды или кетоны:



(R=H, алкил, арил).

3. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Гликолевая кислота $HOCH_2COOH$ — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 80 °C, хорошо растворимое в воде.

Она найдена в природных продуктах (свекловичном соке, незрелом винограде). Синтетически ее получают из хлоруксусной кислоты и воды.

Гликолевую кислоту применяют в органическом синтезе.

Молочная кислота $CH_3CH(OH)COOH$ существует в трех формах: две оптически активные (энантиомеры) и оптически неактивная рацемическая смесь. Определена абсолютная конфигурация правовращающей и левовращающей молочных кислот: левовращающая принадлежит к *D*-ряду (*R*-конфигурации), правовращающая — к *L*-ряду (*S*-конфигурация):



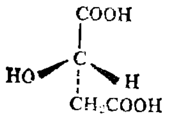
L(+)-молочная кислота *D*(−)-молочная кислота

Чистая $L(+)$-молочная кислота — бесцветное, очень гигроскопичное кристаллическое вещество с т. пл. 26 °C. Однако обычно она имеет вид вязкой жидкости. Удельный угол вращения $[\alpha]_D^{15} = +3,8°$ (10%-ный водный раствор). Впервые она была выделена из мясного экстракта (мясомолочная кислота).

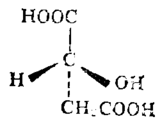
(±)-Молочная кислота — вязкая жидкость (т. пл. 18 °C), образуется в процессе молочнокислого брожения углеводов, содержится в кислом молоке, квашеной капусте, соленых огурцах.

Молочную кислоту используют в пищевой и кожевенной промышленности, в крашении тканей.

Яблочная кислота $HOOCCH(OH)CH_2COOH$ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с приятным кислым вкусом, хорошо растворимое в воде. Известны два энантиомера яблочной кислоты и оптически неактивная рацемическая яблочная кислота:



$L(-)$-яблочная кислота



$D(+)$-яблочная кислота

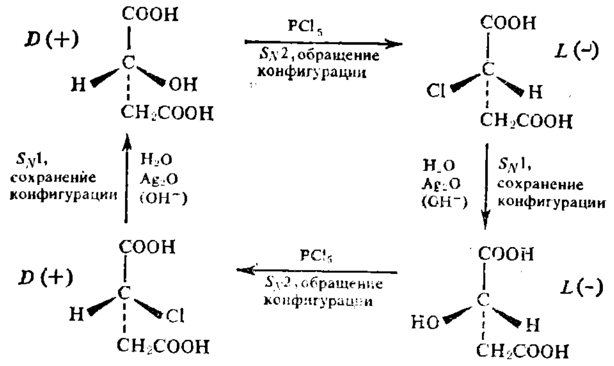
L-Изомер отвечает S-конфигурации, так что можно писать: $S(-)$-яблочная кислота и $R(+)$-яблочная кислота.

$L(-)$-Яблочная кислота плавится при 99. . .100 °C, $[\alpha]_D = -5,7°$ (в ацетоне). Ее получают из природных продуктов (содержится в незрелых яблоках, ягодах рябины, махорке) или разделением (±)-яблочной кислоты на энантиомеры. $D(+)$-Яблочная кислота плавится при 99. . .100 °C, $[\alpha]_D = +5,7°$ (в ацетоне), получают ее из (±)-яблочной кислоты или восстановлением (+)-винной кислоты иодоводородом. (±)-Яблочная кислота плавится при 129. . .130 °C, получают ее гидролизом хлор- или бромянтарных кислот или присоединением воды к малеиновой кислоте.

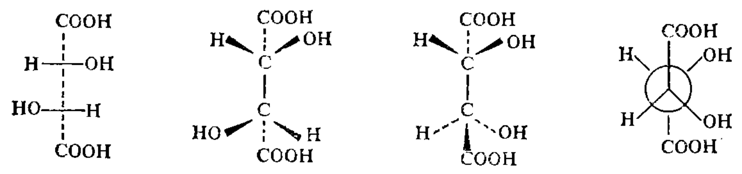
Яблочную кислоту используют в органическом синтезе и медицине.

При изучении реакций яблочной кислоты П. Вальден (1896) обнаружил явление, при котором из (+)-изомеров можно получить (—)-изомеры и наоборот, т. е. из (—)-яблочной кислоты можно получить (+)-хлорянтарную кислоту, а из нее (+)-яблочную кислоту. Соответственно из (+)-яблочной кислоты можно получить (—)-хлорянтарную кислоту, а затем (—)-яблочную кислоту. Таким образом Вальдену впервые удалось осуществить обращение конфигурации при асимметрическом углеродном атоме. Это явление названо *вальденовским обращением*.

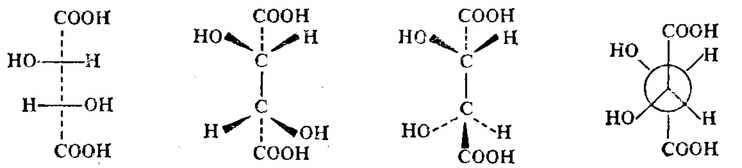
Объяснение вальденовского обращения стало возможным только значительно позже, когда была создана теория о пространственном течении реакций у тетраэдрического атома углерода (механизмы S_N1 и S_N2, гл. VII.4.3, XXXIV. A.2):



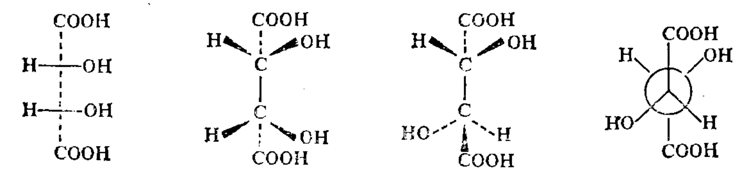
Винные кислоты $HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$ — бесцветные, растворимые в воде кристаллические вещества с приятным кислым вкусом. Молекулы их содержат два асимметрических углеродных атома с одинаковым набором заместителей; известны два оптически активных изомера (+) и (—), оптически неактивная рацемическая (±)-винная кислота и оптическая неактивная мезовинная кислота, которую невозможно расщепить на оптические антиподы (см. гл. VII. 3.3). Ниже изображено пространственное строение винных кислот при помощи формул Фишера, клиновидных проекций и формул Ньюмена. Клиновидные проекции изображают два конформера, один из которых соответствует формуле Фишера. Для обозначения стереоизомеров применена R,S-система:



R,R (+)-винная кислота



S,S (—)-винная кислота



R,S-винная кислота, мезовинная кислота

R,R(+)-Винная кислота плавится при 170 °C, $[\alpha]_D^{20} = +12°$ (10%-ный водный раствор). Ее получают из кислой калиевой соли (виннокаменной соли), которая образуется и накапливается в процессе производства вина. Впервые (+)-винную кислоту получил К. Шееле (1769).

S,S(—)-Винная кислота плавится при 170 °C, $[\alpha]_D^{20} = -12°$. Ее получают из (±)-винной кислоты разделением на оптические антиподы (см. гл. XXXIV.Г.4).

(±)-Винная кислота (виноградная кислота) плавится при 205 °C (безводная). Ее получают окислением фумаровой кислоты перманганатом калия.

Мезовинная кислота (*R,S*-винная кислота) плавится при 140 °C (безводная). Получают ее окислением малеиновой кислоты перманганатом калия.

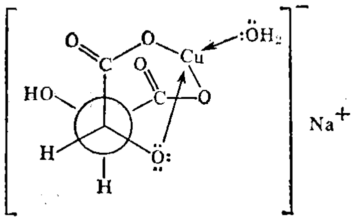
Молекулы *R,R*- и *S,S*-винных кислот хиральны, но не асимметричны, так как имеют ось симметрии (в центре молекулы), проходящую перпендикулярно к плоскости чертежа. Молекула мезовинной кислоты ахиральна, имеет центр симметрии. Следует обратить внимание на то, что упомянутые элементы симметрии наблюдаются не во всех конформерах.

Соли винной кислоты называются *тартратами*.

Практическое применение нашли соли (+)- или (±)-винной кислоты.

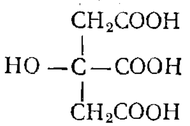
Калий-натрийтартрат $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_4O$, известный под названием *сегнетовой соли*, кристаллизуется в виде ромбических призм, обладает пьезоэлектрическими свойствами.

Винная кислота с ионами тяжелых металлов образует внутрикомплексные соединения. Например, натрий-медьтартрат является основной составной частью раствора Фелинга



натрий-медьтартрат

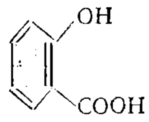
Лимонная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, из воды кристаллизуется в виде моногидрата, безводная кислота плавится при 153 °C.



Лимонная кислота распространена в природе (лимонный сок, табачные листья и др.). В промышленности ее получают ферментативной обработкой растворов глюкозы. При сбраживании растворов мелассы грибами Aspergillus niger получают растворы лимонной кислоты (лимоннокислое брожение).

Лимонную кислоту применяют в пищевой промышленности и фармакологии. Сложные эфиры лимонной кислоты используют в качестве пластификаторов.

Салициловая кислота — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 159 °C, легко возгоняется, растворяется в горячей воде.

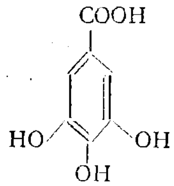


Встречается в природных продуктах, в основном в виде метилового эфира. Синтетически ее получают из фенола.

Салициловая кислота дает характерное для фенолов фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$.

Салициловую кислоту и ее производные используют в медицине, например ацетилсалициловую кислоту (аспирин), метиловый эфир салициловой кислоты (противоревматическое средство).

Галловая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 220 °C (моногидрат), хорошо растворяется в воде. Легко окисляется, поэтому при хранении постепенно темнеет.



Галловая кислота содержится в природных продуктах (дубильных веществах, таннине), из которых ее и получают. Водные растворы дубильных веществ используют для денатурации белков (главным образом при обработке кожевенного сырья). Дубильные вещества содержатся в чернильных (дубильных) орешках, листьях чая и в дубовой коре. Главной составной частью дубильных веществ являются таннины. Некоторые таннины представляют собой гликозиды галловой кислоты.

Используют галловую кислоту для синтеза красителей, для получения пирогаллола и в качестве аналитического реагента.

В. АМИНОКИСЛОТЫ

Производные карбоновых и дикарбоновых кислот с одной или несколькими аминогруппами в молекуле составляют важную группу органических соединений — аминокарбоновых кислот, или просто аминокислот.

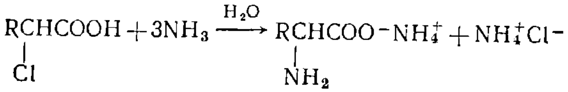
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. α-Аминокислоты получают из природных веществ и синтетически.

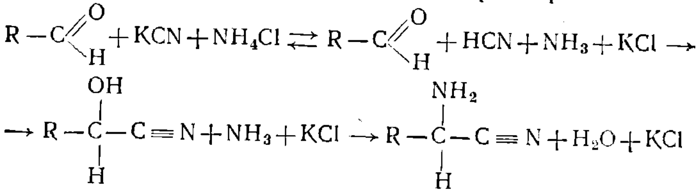
Белки при гидролизе в водных растворах в присутствии кислоты дают смесь α-аминокислот. Из этой смеси различными способами можно выделить индивидуальные α-аминокислоты. Все полученные из белка α-аминокислоты (кроме аминоуксусной кислоты) являются оптически активными.

Для синтеза аминокислот исходными веществами могут быть α-галогенкарбоновые кислоты, альдегиды, галогенуглеводороды.

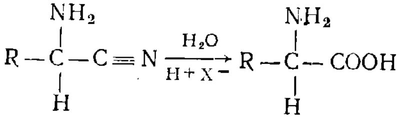
α-Галогенкарбоновые кислоты легко реагируют с аммиаком и образуют соли аминокислот:



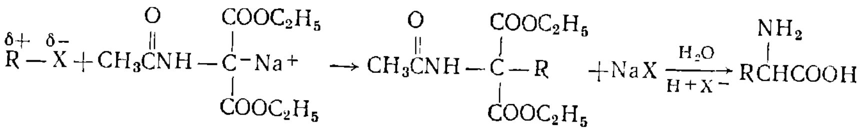
Альдегиды реагируют с цианистым водородом и аммиаком, образуя нитрилы α-аминокислот. В качестве реагента применяют смесь KCN и NH_4Cl (метод Штреккера — Зелинского, 1906):



Гидролиз нитрила дает α-аминокислоту:



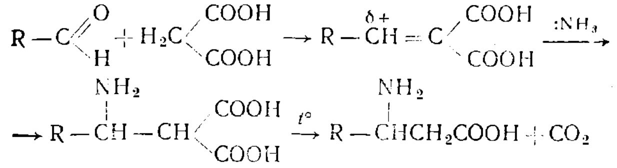
Галогенуглеводороды алкилируют ацетиламиномалоновый эфир. Синтез заканчивается гидролизом и декарбоксилированием продукта реакции:



В результате синтезов получаются оптически неактивные рацемические α-аминокислоты.

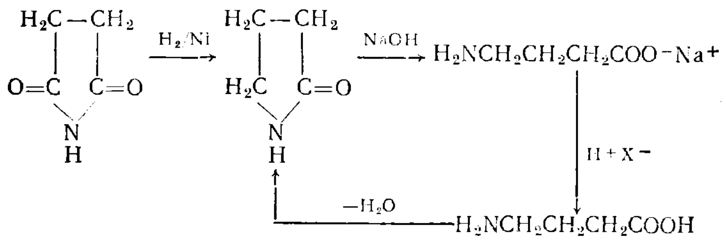
2. β-Аминокислоты получают присоединением аммиака к α, β-ненасыщенным карбоновым кислотам. В. М. Родионов (1926) предложил удобный метод осуществления этой реакции, сочетая получение ненасыщенной кислоты с присоединением аммиака в одну стадию. Реакция осуществляется при взаимодействии альдегида,

малоновой кислоты и ацетата аммония в растворе уксусной кислоты:



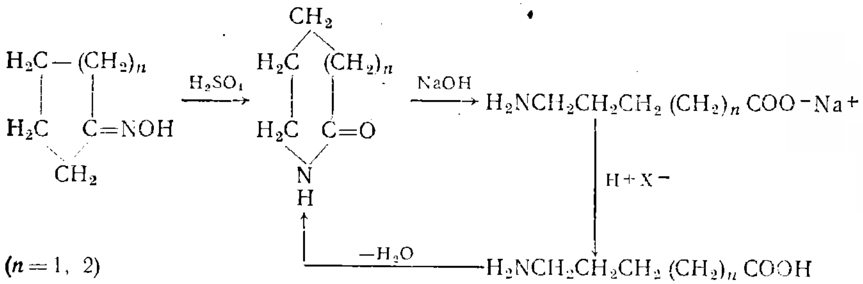
3. Получение γ-, δ-, ε- и ω-аминокислот. Для получения аминокислот с отдаленной от карбоксильной группы аминогруппой применяют различные специфические методы. Часть этих методов заключается в получении соответствующих циклических амидов аминокислот — лактамов и их щелочном гидролизе.

γ-Бутиролактам (пирролидон) получают каталитическим гидрированием имида янтарной кислоты:



Гидролиз γ-бутиролактама щелочью дает соль γ-аминомасляной кислоты, из которой подкислением можно получить саму кислоту. γ-Аминомасляная кислота легко циклизуется в γ-бутиролактам.

δ-Валеролактам и ε-капролактам получают путем бекмановской перегруппировки оксимов:



($n = 1, 2$)

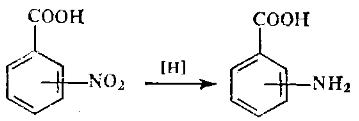
Исходными веществами для синтеза δ- и ω-аминокислот могут быть также продукты теломеризации этилена и CCl_4:

$$Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3 \xrightarrow[H_2O]{NH_3} H_2N(CH_2CH_2)_nCOO^-NH_4^+ \xrightarrow{H^+X^-}$$

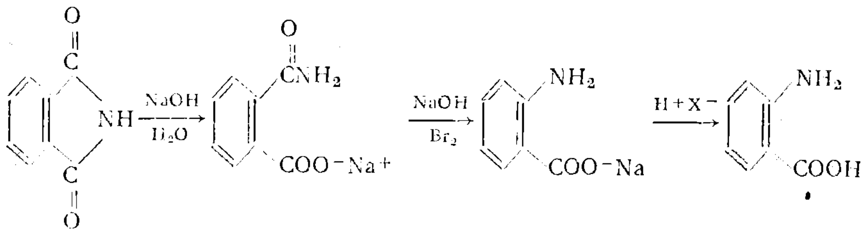
$$\longrightarrow H_2N(CH_2CH_2)_nCOOH \quad (n = 2-5)$$

4. Получение аминоаренкарбоновых кислот. В отличие от других аминокислот в молекуле аминоаренкарбоновых кислот как аминогруппа, так и карбоксильная группа находятся у бензольного цик-

ла. Обычно применяют восстановление нитроаренкарбоновых кислот:



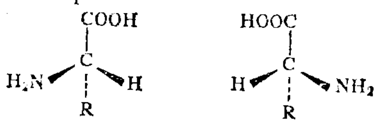
Для получения *о*-аминоаренкарбоновых кислот часто используют расщепление имидов *о*-дикарбоновых кислот по методу Гофмана (с. 586):



2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворяющиеся в воде, труднее — в органических растворителях, некоторые из них имеют сладкий вкус. Для них характерны высокие температуры плавления (плавятся с разложением).

1. Пространственная изомерия и оптическая активность. Все α-аминокислоты, кроме аминоуксусной кислоты, содержат асимметрический атом углерода, их молекулы хиральны. Это значит, что каждая α-аминокислота образует два оптически активных энантиомера и оптически неактивную рацемическую смесь обоих энантиомеров:

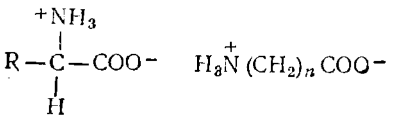


L-ряд   *D*-ряд

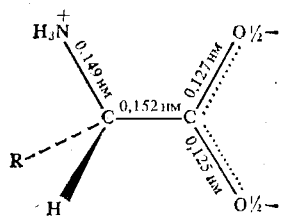
S-конфигурация   *R*-конфигурация

Подобно гидроксикислотам, аминокислоты причисляют к *L*- или *D*-ряду. *L*-ряд соответствует *S*-конфигурации (старшинство заместителей уменьшается в ряду NH_2, COOH, R).

2. Строение в кристаллическом состоянии, основность и кислотность. Молекулы аминокислот обладают двумя функциональными группами, противоположными по характеру: кислой карбоксильной группой и основной аминогруппой. Это создает возможность образования внутренних солей — бетаинов:

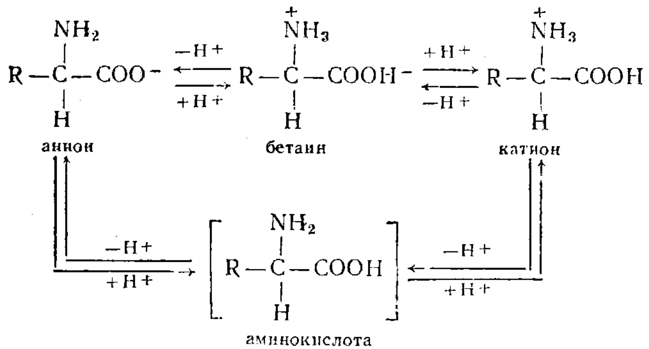


Как показывает рентгеноструктурный анализ кристаллов α-аминокислот, карбоксильная группа находится в ионизированном состоянии (длины связей С—О почти одинаковы):



В виде бетаинов существуют также и другие аминокислоты (β-, γ-, δ-, ε-, ω-). Для аминоаренкарбоновых кислот это менее вероятно ввиду меньшей основности аминогруппы.

В водных растворах, в зависимости от pH среды, существует равновесие между различными количествами бетаина, аниона или катиона:



Соотношение бетаина, аниона, катиона и аминокислоты в равновесии определяется соответствующими константами ионизации. Протонированная α-аминокислота (катион) является сильной ОН-кислотой ($pK_a \approx 2{,}34...2{,}35$), поэтому происходит главным образом ионизация карбоксильной группы, образуется бетаин. Ионизация группы NH_3^+ и образование аминокислоты происходит в очень незначительном количестве (около 10^5 раз меньше), так как $pK_{NH_3^+} \approx 7...8$.

Бетаин является слабой NH-кислотой, при его ионизации образуется анион аминокислоты; $pK_{бет} \approx 9{,}7...9{,}9$. Протонирование аниона происходит у атома азота как более основного центра (константа кислотности pK_a аминокислоты может быть около 3—4).

Бетаин как наименее кислая форма в водных растворах преобладает в широком интервале pH. Концентрация аминокислоты составляет только 10^{-5}—10^{-6} от концентрации бетаина.

Имеется определенное значение pH, при котором содержание бетаина наибольшее. Это значение определяется на основе измерения электропроводности раствора аминокислоты при различных pH. Наименьшая электропроводность наблюдается при наиболь-

шем содержании бетаина. Это значение pH называется *изоэлектрической точкой* и обозначается pH_i. Для α-аминокислот $pH_i \sim 6,1$.

При отдалении аминогруппы от карбоксильной группы изменяется и константа кислотности. Рассмотрим это явление на примере β-аланина:

$$H_2NCH_2CH_2COO^- \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2COO^- \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2COOH$$

$$pK_{бет}=10,25 \qquad pK_a=3,55$$

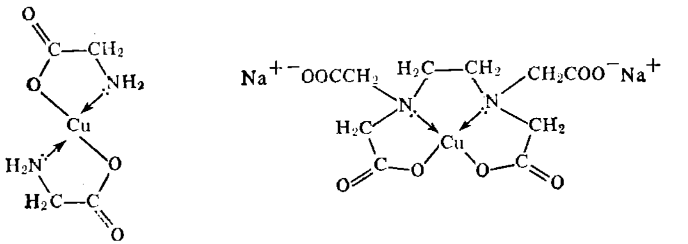
И в случае β-аланина наименее кислой формой является бетаин. Это относится также ко всем другим аминокислотам, кроме производных ариламинов. Например, *п*-аминобензойная кислота существует в основном в форме аминокислоты с константой ионизации $pK_a=4,85$. Ввиду малой основности аминогруппы бетаин легко ионизируется по связи N—H ($pK_{бет} \approx 3...3,5$).

Диаминокарбоновые кислоты и аминодикарбоновые кислоты тоже образуют структуры внутренних солей (бетаинов), но в то же время вследствие присутствия второй амино- или карбоксильной группы сохраняют соответственно основную или кислую реакцию. Диаминокислоты по основности сравнимы с аммиаком, аминодикарбоновые кислоты по кислотности превышают уксусную.

3. Реакции карбоксильной группы. Аминокислоты существуют, в виде внутренних солей, с основаниями они образуют обычные соли:

$$R-\underset{}{CH}(\overset{+}{N}H_3)-COO^- + Na^+OH^- \longrightarrow R-CH(NH_2)COO^-Na^+ + H_2O$$

С ионами тяжелых металлов аминокислоты образуют соли, в которых осуществляется внутрикомплексная связь:



Аминодикарбоновые кислоты связывают ионы тяжелых металлов в комплексе, который растворяется в воде. Такие аминокислоты называют *комплексонами*. Наиболее известным комплексоном является этилендиаминтетрауксусная кислота (трилон Б) $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$.

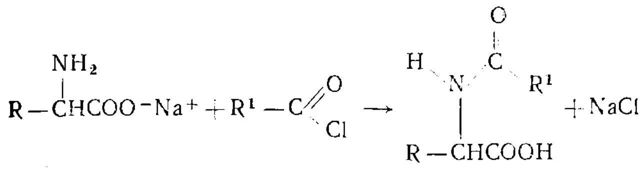
Аминокислоты легко образуют сложные эфиры, которые могут быть превращены в амиды:

$$RCH(\overset{+}{N}H_3)COO^- + C_2H_5OH + HCl \longrightarrow RCH(\overset{+}{N}H_3\,Cl^-)COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_3} RCH(NH_2)C(=O)NH_2$$

В реакции этерификации образуются соли сложных эфиров, из которых при действии щелочи получаются свободные эфиры.

Получить хлорангидриды и ангидриды непосредственно из аминокислот обычно не удается, так как в реакцию вступает и аминогруппа. Поэтому аминогруппу защищают, обычно ацилированием, и после этого получают хлорангидриды N-ациламинокислот.

4. Реакции аминогруппы. Аминокислоты дают все реакции первичных аминов. Ацилирование и алкилирование проводится в щелочной среде, чтобы аминогруппа не была протонирована:



При реакции с азотистой кислотой происходит диазотирование и распад диазониевой соли с образованием гидроксикислоты:

$$RCH(\overset{+}{N}H_3)COO^- + HNO_2 \longrightarrow RCH(\overset{+}{N}_2)COO^- + 2H_2O \longrightarrow RCH(OH)COOH + N_2 + H_2O$$

В этой реакции выделяется азот, что используется для количественного определения α-аминокислот в растворах (Д. Ван Слайк, 1910).

Диазотированием сложных эфиров α-аминокислот получают *диазоэфиры* — желтые взрывчатые жидкости, которые используют в органическом синтезе:

$$RCH(\overset{+}{N}H_3\,Cl^-)COOC_2H_5 \xrightarrow{HNO_2} R-C(=N_2)-COOC_2H_5$$

Строение и свойства их аналогичны диазокетонам (гл. XXIX.Д).

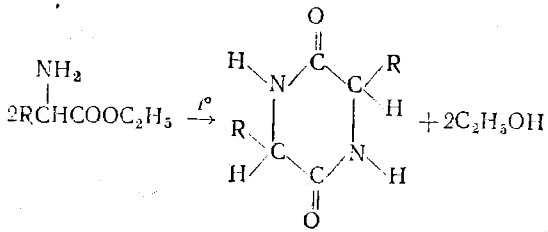
5. Реакции с одновременным участием карбоксильной и аминогруппы. Одновременным присутствием в одной молекуле карбоксильной и аминогруппы обусловлены некоторые специфические реакции аминокислот: образование внутренних солей (бетаинов); образование амидной (пептидной) связи, как межмолекулярной, так и внутримолекулярной; и, наконец, распад α-аминокислоты под действием окислителей.

а) Образование пептидной связи. При нагревании α-аминокислот можно получить амид, который образовывается из двух молекул аминокислот (в химии аминокислот такое соединение называют *дипептидом*):

$$RCH(\overset{+}{N}H_3)COO^- + H_3\overset{+}{N}-CH(R)COO^- \xrightarrow{t^\circ} RCH(NH_2)-C(=O)-NH-CH(R)COOH + H_2O$$

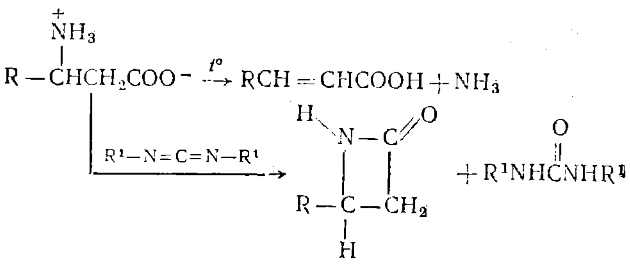
В реакции образуется много побочных продуктов. Для получения дипептидов, трипептидов, олигопептидов разработаны специальные методы (гл. XXXIV.Г.4).

б) Образование дикетопиперазинов и лактамов. Нагревание сложных эфиров α-аминокислот дает циклические амиды — дикетопиперазины:



В зависимости от условий реакции могут образоваться также линейные олигопептиды и полипептиды.

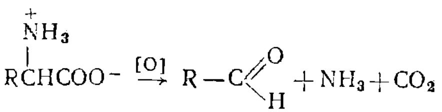
β-Аминокислоты термически нестабильны, при нагревании они отщепляют аммиак. Только в особых условиях при использовании специфических реагентов, например карбодиимидов (гл. XXXV. В.2) удается замкнуть цикл β-лактама:



β-лактамы

Очень легко циклические амиды — лактамы образуют γ- и δ-аминокислоты (гл. XXXIII.Д.1).

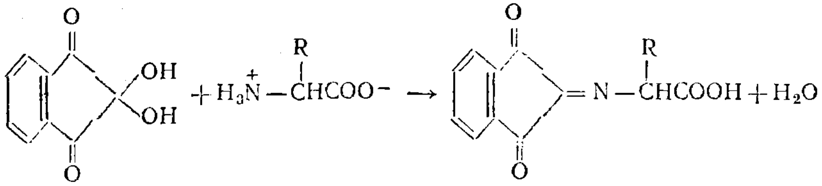
в) Действие окислителей. α-Аминокислоты окисляются сильными окислителями. При этом выделяются NH_3, CO_2 и образуется альдегид, который затем окисляется до карбоновой кислоты:



г) Нингидриновая реакция. Очень характерна реакция α-аминокислот с нингидрином (гидратом индантриона-1,2,3). В водных растворах при нагревании появляется сине-фиолетовая окраска, интенсивность которой пропорциональна концентрации α-аминокислоты.

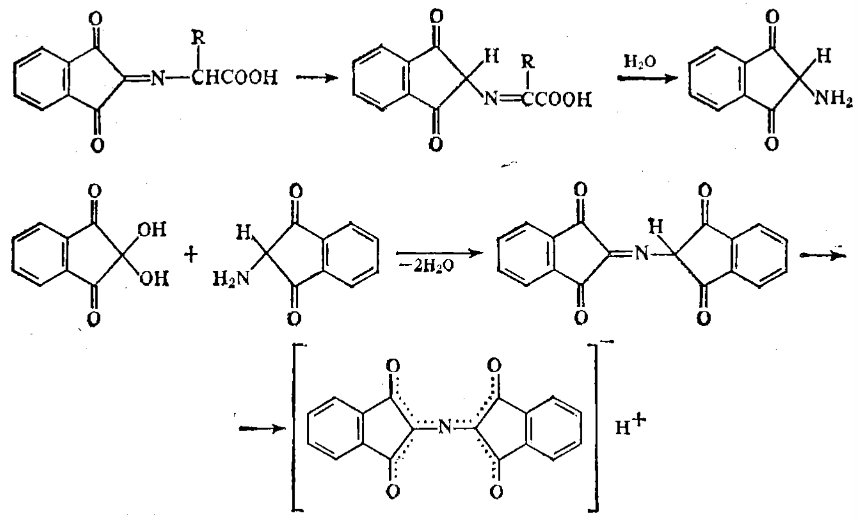
Окраска нингидриновой реакции связана с образованием красителя — *синего Руэмана.*

Аминокислота реагирует с нингидрином и образует продукт конденсации типа азометинов:



нингидрин

Продукт конденсации путем перегруппировки и гидролиза образует 2-аминоиндандион, который, реагируя с нингидрином, дает краситель:



3. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

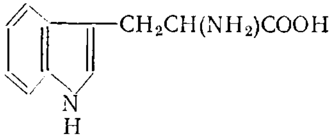
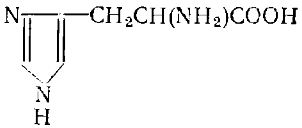
α-Аминокислоты являются основным элементом строения белков. В состав белков входит около 20 различных аминокислот. Часть аминокислот живой организм синтезирует сам, а часть должен принимать в составе пищи. Эти аминокислоты называются *незаменимыми.* Для организма человека незаменимыми аминокислотами являются: лизин, треонин, триптофан, метионин, фенилаланин, лейцин, валин и изолейцин.

В табл. 50 приведены важнейшие α-аминокислоты.

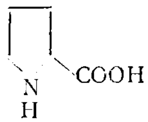
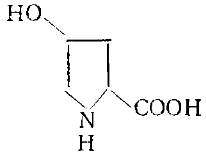
п-Аминобензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 186 °С, мало растворима в воде. Получают восстановлением *п*-нитробензойной кислоты.

п-Аминобензойная кислота способствует росту микроорганизмов, является витамином, обеспечивающим нормальный обмен ве-

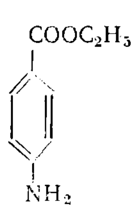
Таблица 50. **Важнейшие природные α-аминокислоты**

Название	Формула	Сокращенное обозначение	Удельное вращение L-ряда (S-конфигурация) $[\alpha]_D^{25}$ (H_2O)
Глицин	H_2NCH_2COOH	Gly	—
α-Аланин	$CH_3CH(NH_2)COOH$	Ala	+1,8
Серин	$HOCH_2CH(NH_2)COOH$	Ser	—7,5
Цистеин	$HSCH_2CH(NH_2)COOH$	Cys	—16,5
Цистин	$HOOCCH(NH_2)CH_2S—SCH_2CH(NH_2)COOH$	Cys—S | Cys—S	—211,9 (1M HCl)
Метионин	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	Met	—9,8
Треонин	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	Thr	—28,5
Валин	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	Val	+5,6
Лейцин	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	Leu	—11
Изолейцин	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	Ile	+12,4
Лизин	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	Lys	+13,5
Орнитин	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	Orn	+11,5
Аргинин	$H_2NC(=NH)NHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	Arg	+12,5
Фенилаланин	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	Phe	—34,5
Тирозин	*п*-$HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)COOH$	Tyr	—10 (5M HCl)
Аспарагиновая кислота	$HOOCCH(NH_2)CH_2COOH$	Asp	+5,0
Аспарагин	$HOOCCH(NH_2)CH_2CONH_2$	Asp—NH_2 или Asn	—5,6
Глутаминовая кислота	$HOOCCH(NH_2)CH_2CH_2COOH$	Glu	+12,6
Глутамин	$HOOCCH(NH_2)CH_2CH_2CONH_2$	Glu—NH_2 или Gln	+6,3
Триптофан		Trp	—33,7
Гистидин		His	—38,5

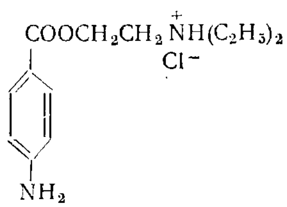
Продолжение табл. 50

Название	Формула	Сокращенное обозначение	Удельное вращение L-ряда (S-конфигурация) $[\alpha]_D^{25}$ (H_2O)
Пролин		Pro	—86,2
Оксипролин		Hypro	—72,5

ществ. Сложные эфиры *п*-аминобензойной кислоты проявляют болеутоляющие свойства, являются местными анестетиками (анестезин, новокаин):



анестезин



новокаин

Антраниловая кислота (*о*-аминобензойная кислота) плавится при 144 °C, малорастворима в воде. Получают из фталимида реакцией Гофмана.

Антраниловую кислоту применяют в аналитической химии, так как с ионами многих металлов она образует нерастворимые комплексы. Сложные эфиры антраниловой кислоты применяют в парфюмерии.

Г. БЕЛКИ И ПОЛИПЕПТИДЫ

Белки представляют собой биополимеры сложного строения, макромолекулы которых состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой амидной (пептидной) связью. Кроме длинных полимерных цепей, построенных из остатков аминокислот (полипептидных цепей), в макромолекулу белка могут входить также остатки или молекулы других органических соединений. Наряду с нуклеиновыми кислотами белки играют исключительно важную роль

в живой природе. Жизнь немыслима без различных по строению и функциям белков.

Число белков очень велико, различны их функции в организме. Например, в волокнах мышц имеется белок *миозин*, участвующий в превращении химической энергии в механическую. Волосы, шерсть, ногти, роговой слой эпителия состоят в основном из белка *кератина*. Ферменты и гормоны (катализаторы и координаторы протекающих в живом организме реакций) также принадлежат к белкам или полипептидам.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ БЕЛКОВ

Белки подразделяются на две большие группы: простые белки, или *протеины*, и сложные белки, или *протеиды*.

При гидролизе протеинов в кислом водном растворе получают только α-аминокислоты. Гидролиз протеидов дает кроме α-аминокислот также другие неорганические или органические вещества.

Протеины. Ниже перечислены важнейшие протеины.

Альбумины хорошо растворяются в воде. Встречаются в молоке, яичном белке и крови.

Глобулины в воде не растворяются, но растворимы в разбавленных растворах солей. К глобулинам принадлежат глобулины крови и мышечный белок миозин.

Глутелины растворяются только в разбавленных растворах щелочей. Встречаются в растениях.

Склеропротеины — нерастворимые белки. К склеропротеинам относятся кератины, белок кожи и соединительных тканей коллаген, белок натурального шелка фиброин.

Протеиды построены из протеинов, соединенных с молекулами другого типа (простетическими группами).

Фосфопротеиды содержат молекулы фосфорной кислоты, связанные в виде сложного эфира у гидроксильной группы аминокислоты серина. К ним относится вителлин — белок, содержащийся в яичном желтке, белок молока *казеин*.

Гликопротеиды содержат остатки углеводов. Они входят в состав хрящей, рогов, слюны.

Хромопротеиды содержат молекулу окрашенного вещества, обычно типа порфина (гл. XXXVI.A.4.1). Самым важным хромопротеидом является гемоглобин — переносчик кислорода, окрашивающий красные кровяные тельца.

Нуклеопротеиды — протеины, связанные с нуклеиновыми кислотами. Они представляют собой очень важные с биологической точки зрения белки — составные части клеточных ядер.

Нуклеопротеиды являются важнейшей составной частью вирусов — возбудителей многих болезней.

2. СОСТАВ И СВОЙСТВА БЕЛКОВ

Белки являются высокомолекулярными соединениями, их молекулярная масса в отдельных случаях достигает сотни миллионов. Меньшая молекулярная масса может быть у простейших ферментов

и некоторых гормонов белковой природы. Например, молекулярная масса гормона инсулина около 6500, а белка вируса гриппа — 320 000 000. Вещества белковой природы (состоящие из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидной связью), имеющие относительно меньшую молекулярную массу и меньшую степень пространственной организации макромолекулы, называются *полипептидами*. Провести резкую границу между белками и полипептидами трудно.

В большинстве случаев белки отличаются от других природных полимеров (каучука, крахмала, целлюлозы), тем, что чистый индивидуальный белок содержит только молекулы одинакового строения и массы. Исключением является, например, желатина, в составе которой входят макромолекулы с молекулярной массой 12 000—70 000.

Для изучения аминокислотного состава белков используется главным образом метод гидролиза, т. е. нагревание белка с 6—10 моль/л соляной кислотой при температуре 100—110 °С. Получают смесь α-аминокислот, из которой можно выделить индивидуальные аминокислоты. Для количественного анализа этой смеси в настоящее время применяют ионообменную и бумажную хроматографию. Сконструированы специальные автоматические анализаторы аминокислот.

Разработаны также ферментативные методы ступенчатого расщепления белка. Некоторые ферменты расщепляют макромолекулу белка специфически — только в местах нахождения определенной аминокислоты. Так получают продукты ступенчатого расщепления — пептоны и пептиды, последующим анализом которых устанавливают их аминокислотный состав.

В результате гидролиза различных белков выделено не более 30 α-аминокислот. Двадцать из них встречаются чаще других.

При образовании молекулы белка или полипептида α-аминокислоты могут соединяться в различной последовательности. Возможно огромное число различных комбинаций. Так же как, пользуясь 20. . .30 буквами алфавита, можно написать текст любой длины, так и из 20 α-аминокислот можно образовать больше 10^{18} комбинаций. Существование различного типа полипептидов практически неограничено.

Последовательность соединения аминокислот в том или ином белке устанавливают путем ступенчатого расщепления или рентгеноструктурным анализом.

Для идентификации белков и полипептидов используют специфические реакции на белки. Например:

а) *биуретовая реакция* (гл. XXXV.Б.2);

б) *ксантопротеиновая реакция* (появление желтого окрашивания при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой, которое в присутствии аммиака становится оранжевым; реакция связана с нитрованием остатков фенилаланина и тирозина);

в) *реакция Миллона* (образование желто-коричневого окрашивания при взаимодействии с $Hg(NO_3)_2 + HNO_3 + HNO_2$;

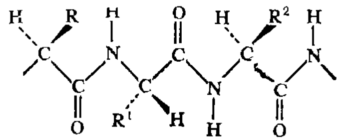
г) *нингидриновая реакция* (гл. XXXIV.В.2);

д) при нагревании белков со щелочью в присутствии солей свинца выпадает черный осадок PbS, что свидетельствует о присутствии серусодержащих аминокислот.

Белки обычно образуют коллоидные растворы. Многие реагенты вызывают осаждение белков — коагуляцию, которая может быть обратимой и необратимой. Например, этанол и ацетон коагулируют белки, но эта коагуляция является обратимой. В чистой воде коагулированные этим способом белки снова образуют коллоидный раствор. Обратимую коагуляцию вызывают также растворы некоторых солей ($MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4). Необратимую коагуляцию (денатурацию) белка вызывает кипячение, а также действие минеральных кислот, пикриновой кислоты, солей тяжелых металлов, танина.

3. СТРОЕНИЕ БЕЛКОВ

Макромолекула белка (протеина) состоит только из остатков α-аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями:

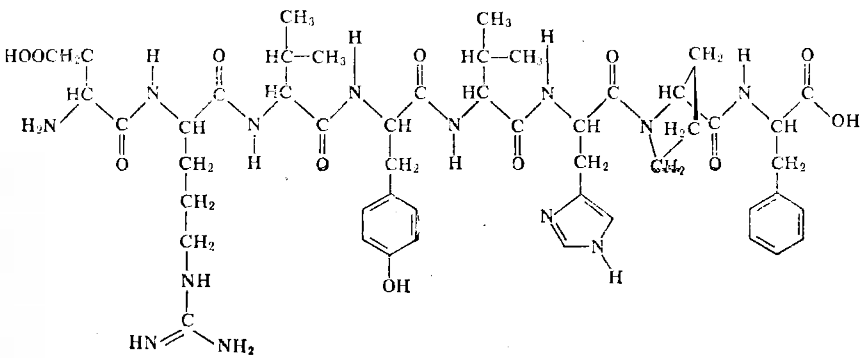


Все α-аминокислоты белка принадлежат к *L*-ряду (*S*-конфигурации). Группировка C(C=O)—N имеет планарное строение, вращение по связи O=C—N значительно заторможено (см. гл. XXXIII. Д.2).

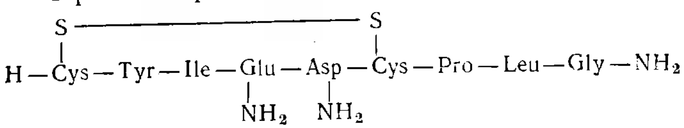
Различают несколько степеней организации молекулы белка. **Первичная структура** соответствует линейной последовательности α-аминокислот в полипептидной цепи и часто называется *секвенцией*. Можно привести несколько примеров строения гормонов белковой природы.

Например, гормон *ангиотензин* II построен из 8 аминокислотных остатков:

H—Asp—Arg—Val—Tyr—Val—His—Pro—Phe—OH

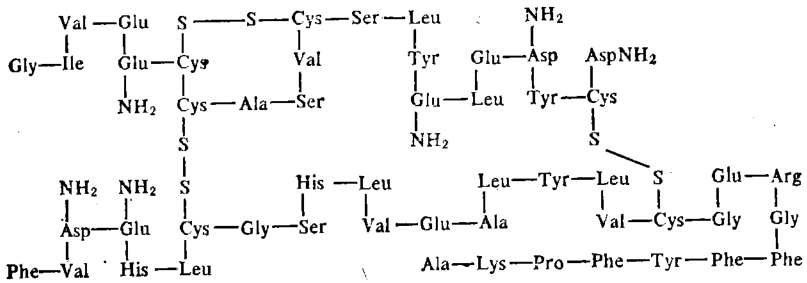


Строение гормона гипофиза *окситоцина*:



(Gly—NH_2 обозначает группировку $NHCH_2CONH_2$).

Строение гормона поджелудочной железы *инсулина* (бычий):



Вторичной структурой называют конформацию, которую образует полипептидная цепь. Для высокомолекулярных белков характерна *структура спирали*. Впервые такая структура на основе рентгеноструктурного анализа была обнаружена при изучении главного белка волос и шерсти — α-кератина (Л. Полинг). Ее назвали α-структурой или α-спиралью. Обычно в природных продуктах встречаются белки со строением правой спирали (рис. 99), хотя известна и структура левой спирали (коллаген).

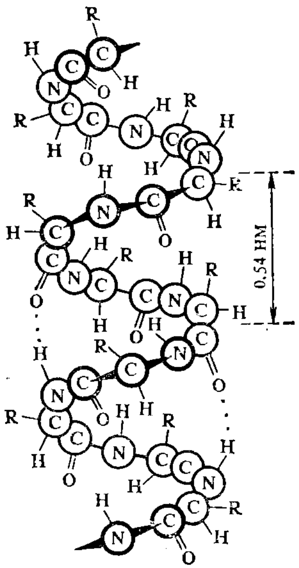
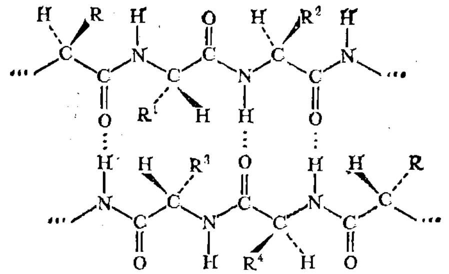


Рис. 99. Правая α-спираль полипептида

На один виток спирали приходится по 3,6—3,7 остатков аминокислот. Расстояние между витками около 0,54 нм. Строение спирали стабилизируется внутримолекулярными водородными связями.

При растяжении α-кератина образуется вещество с другими свойствами — β-кератин. При растяжении спираль макромолекулы белка превращается в другую структуру, напоминающую линейную. Отдельные полипептидные цепи здесь связаны межмолекулярными водородными связями. Эта структура называется **β-структурой** (структура складчатого листа, складчатого слоя). Ниже приведен фрагмент β-структуры белка с антипараллельным расположением полипептидных цепей: одна цепь имеет последовательность группировок —$NHCHR^1CONHCHR^2$—, а вторая —$NHCOCHR^3NHCOCHR^4$—).



β-Структура характерна также для белка натурального шелка — фиброина.

Третичная структура характеризует пространственное расположение цилиндрических α-спиралей или других образований вторичной структуры. Спирали могут свиваться в клубок, образовывать *глобулы* или располагаться рядом, образуя нитевидные структуры — *фибриллы*. В образовании третичных структур большое значение имеют дисульфидные мостики S—S между различными частями макромолекул.

Именно третичная и четвертичная структуры определяют химические и биологические свойства белков.

Четвертичная структура осуществляется в некоторых белках, для которых характерно образование олигомерного белка из нескольких полипептидных цепей. Ассоциация цепей обусловлена межмолекулярными взаимодействиями между боковыми группами — образованием водородных связей, ионных пар и т. д.

4. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИПЕПТИДОВ

Искусственное получение белка было актуальным вопросом уже в прошлом столетии, когда стало ясно, что белки построены из α-аминокислот с помощью амидных (пептидных) связей. Первые синтезы низкомолекулярных пептидов связаны с именем немецкого химика Э. Фишера. В 1903—1907 гг. Э. Фишер синтезировал несколько олигопептидов из глицина и лейцина.

Синтез пептидов связан с рядом существенных трудностей. Прежде всего, необходимы чистые энантиомеры — оптические активные изомеры *L*-ряда (*S*-конфигурации) α-аминокислот. Кроме того, требуются специальные приемы для осуществления последовательного образования пептидных связей в нужной нам последовательности α-аминокислот: защита аминогрупп, активация карбоксильных групп, отщепление защитных групп, множество специальных реагентов.

1. Синтез оптически активных соединений. Получить оптически активные соединения из оптически неактивных возможно двумя путями: разделением рацематов на чистые энантиомеры (оптические антиподы) или прямым *асимметрическим синтезом*.

а) Разделение рацематов. Наиболее общим методом разделения рацематов является *разделение диастереомеров*. Рацемат в реакции с оптически активным соединением образует производное, которое содержит больше асимметрических атомов, нежели исходное соединение. Поэтому продукт реакции состоит из двух диастереомеров (гл. VII.3.3), которые различаются по физическим свойствам и могут быть разделены кристаллизацией или хроматографией:

$$\underbrace{(+)\text{-A};(-)\text{-A}}_{\text{рацемат}} + 2(-)\text{-B} \longrightarrow \underbrace{(+)\text{-A}\cdot(-)\text{-B} + (-)\text{-A}\cdot(-)\text{-B}}_{\text{диастереомеры}}$$

Таким путем Л. Пастер в 1852 г. разделил на оптические антиподы (±)-винную кислоту. Была приготовлена соль (±)-винной кислоты с оптически активным основанием — алкалоидом цинхонином. Соль (—)-винной кислоты с цинхонином оказалась менее растворимой и выкристаллизовалась из реакционной смеси.

Для разделения рацематов α-аминокислот можно использовать образование солей (+)-дибензоилвинной кислоты.

Используют также биологическое и ферментативное разделение рацематов. Первое из них основано на том, что многие микроорганизмы обычно потребляют только один энантиомер, тогда как другой накапливается в растворе. Шире применяют ферментативные методы. Специальные ферменты катализируют химические превращения только одного энантиомера. Так, например, стереоселективно происходит гидролиз сложных эфиров аминокислот в присутствии некоторых ферментов:

$$(\pm)\text{-}CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOR \xrightarrow[H_2O]{\text{Фермент}} (-)\text{-}CH_3\underset{NH_3^+}{\underset{|}{C}}HCOO^- + (+)\text{-}CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOR$$

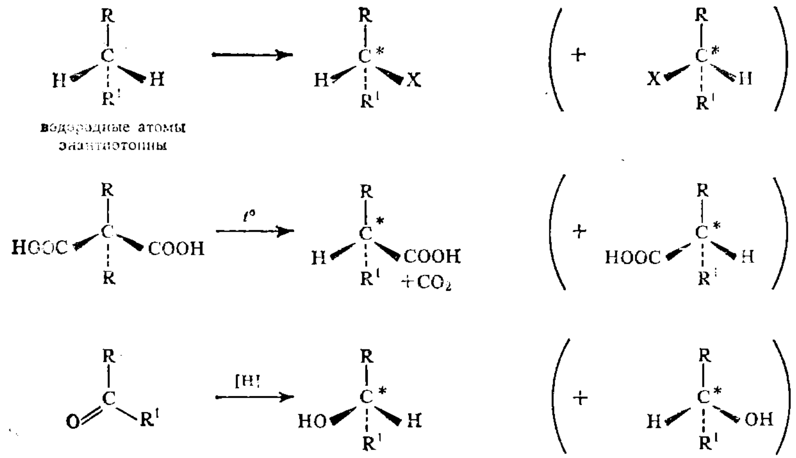
Гидролизуется сложный эфир только одного энантиомера. Смесь легко разделяется, так как растворимость сложного эфира значительно отличается от растворимости аминокислоты.

Аналогично осуществляют стереоселективное деацилирование (гидролиз) (±)-N-ациламинокислот. Раствор веществ пропускается через колонку, наполненную иммобилизованным (связанным поверхностью инертного носителя) ферментом.

Для разделения рацематов применяют также хроматографию на хиральных сорбентах.

б) Асимметрический синтез. Метод заключается в том, что из оптически неактивного соединения получают оптически активное, создавая в молекуле новый асимметрический (хиральный) атом таким путем, что образуется только один энантиомер.

Теоретически это может быть достигнуто стереоспецифическим замещением одного из двух энантиотопных атомов или групп прохиральной молекулы (гл. VII.3.3), стереоспецифическим удалением одной из групп или присоединением к двойной связи:

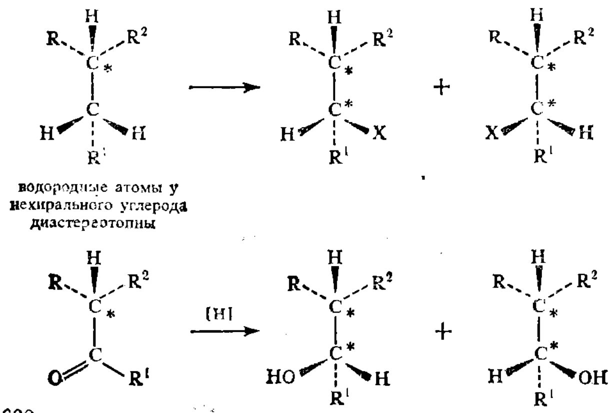


Асимметрический синтез в живых организмах обеспечивается высокоспецифическими хиральными катализаторами — ферментами. В колбе такие синтезы осуществить трудно, и это удается только в присутствии оптически активных веществ — катализаторов. Обычно выход оптически активного продукта мал, больше образуется рацемат (смесь обоих энантиомеров).

В особых случаях в присутствии оптически активных катализаторов или реагентов гидрирования удается провести гидрирование связей C=O, C=C, C=N с образованием оптически активных продуктов гидрирования с почти количественным выходом. Например, гидрирование 2-ацетиламинопропеновой кислоты в присутствии оптически активного родиево-фосфинового катализатора дает оптически активный ацетиламино-α-аланин:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle NHCOCH_3}{C}{-}COOH \xrightarrow[\text{оптически активный катализатор}]{H_2} CH_3{-}\underset{\displaystyle NHCOCH_3}{\overset{*}{C}H}{-}COOH$$

Специальным случаем является образование второго хирального атома в уже хиральной молекуле. Тогда образуются диастереомеры:



Диастереомеры не являются оптическими антиподами, отличаются физическими свойствами и могут быть разделены обычными методами.

Присутствие хирального катализатора в реакции образования диастереомеров может повлиять на их соотношение и вызывать образование только одного диастереомера.

2. Синтез пептидов. Образование пептидных связей происходит в реакции между N-защищенной (с защищенной аминогруппой) аминокислотой или ее функциональным производным и аминокислотой в виде соли или сложного эфира (O-защищенная аминокислота):

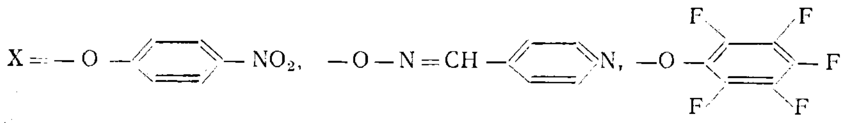
$$Y{-}\underset{\displaystyle R}{NHCH}{-}C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow X}\end{matrix} + H_2N\underset{\displaystyle R^1}{CH}COOR^2 \longrightarrow Y{-}\underset{\displaystyle R}{NHCH}{-}C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow NH\underset{\displaystyle R^1}{CH}COOR^2}\end{matrix} + HX$$

N-Защищающая группа обычно бывает алкоксикарбонильной [$Y = C_6H_5CH_2OCO$, $(CH_3)_3COCO$], такие соединения получаются при взаимодействии аминокислоты с хлоругольными эфирами $ROCOCl$.

Для реакции образования пептидной связи N-защищенную аминокислоту можно превращать в хлорангидрид, сложный эфир ($X = Cl$, OC_2H_5; Э. Фишер), азид ($X = N_3$; Т. Курциус). Азидный метод удобен тем, что реакция может быть осуществлена в водном растворе с солью аминокислоты:

$$Y{-}\underset{\displaystyle R}{NHCH}{-}C\begin{matrix}{\nearrow O}\\{\searrow N_3}\end{matrix} + H_2N\underset{\displaystyle R^1}{CH}COO^-Na^+ \xrightarrow{H_2O} YN\underset{\displaystyle R}{HCH}{-}CONH\underset{\displaystyle R^1}{CH}COOH + NaN_3$$

Для этой цели используют также так называемые активированные эфиры, которые содержат полярные группы, например:



Реакцию N-защищенных аминокислот с O-защищенными осуществляют прямо в присутствии специальных реагентов карбодиимидов:

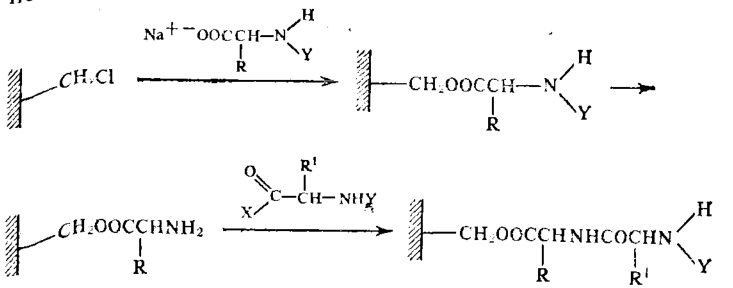
$$YNH\underset{\displaystyle R}{CH}COOH + H_2N\underset{\displaystyle R^1}{CH}COOR^2 \xrightarrow{C_6H_{11}N=C=NC_6H_{11}} YNH\underset{\displaystyle R}{CH}CONH\underset{\displaystyle R^1}{CH}COOR^2$$

Снятие защитных групп часто связано со значительными трудностями. Необходимы специфические реагенты и методы. Снятие *трет*-бутоксикарбонильной группы [$Y = (CH_3)_3COCO$] происходит в мягких условиях в присутствии CF_3COOH.

Перспективным является *твердофазной синтез пептидов* (В. Мерифилд, 1962). В этом методе наращивание пептидной цепочки происходит на поверхности твердого гранулированного по-

лимерного носителя. Полимер содержит активные группы (CH_2Cl, CH_2OH), и N-защищенная аминокислота «привязывается» сложноэфирной связью. Следует отщепление защитной группы, образование пептидной связи с другой молекулой N-защищенной аминокислоты, отщепление защитной группы и т. д.

Обычно в качестве носителя используют хлорметилированный полистирол, сополимер полистирола с дивинилбензолом



или специально химически обработанные полисахариды (целлюлоза, декстраны), в которых активной группой является CH_2OH.

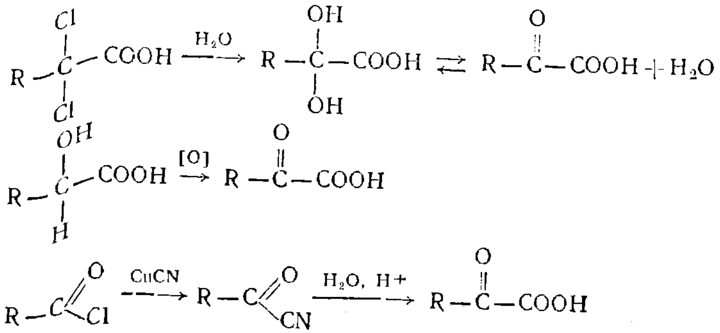
После наращивания цепи достаточной длины полипептид отщепляют от носителя действия смеси $HBr+CF_3COOH$.

Этот прием синтеза может быть автоматизирован. Сконструированы специальные автоматические синтезаторы полипептидов. Таким образом синтезирован гормон инсулин, фермент рибонуклеаза А, содержащий 124 аминокислотных остатка, и другие полипептиды и простейшие белки.

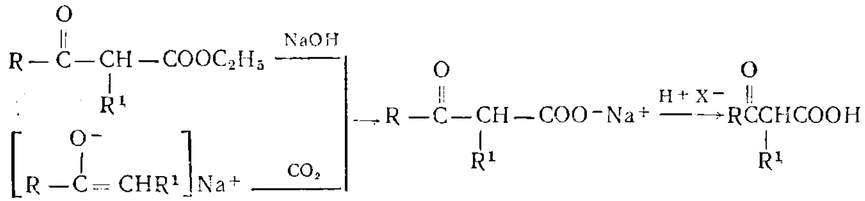
Д. ОКСОКИСЛОТЫ

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. α-Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты) получают тремя основными методами: гидролизом α, α-дигалогенкарбоновых кислот, окислением α-гидроксикислот, реакцией ацилгалогенидов с цианидами с последующим гидролизом α-оксонитрилов:

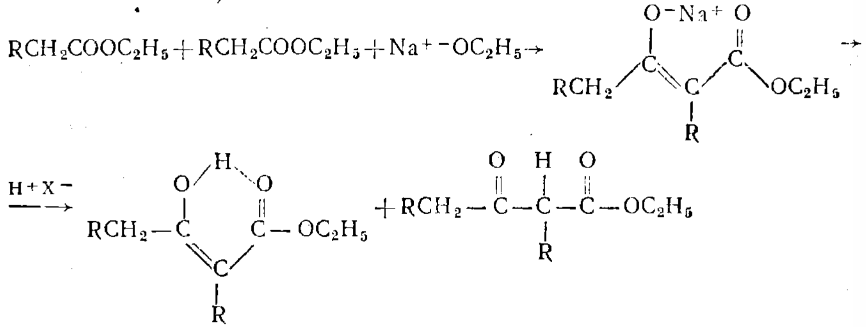


2. β-Оксокислоты могут быть получены гидролизом сложных эфиров β-оксокислот или карбоксилированием енолятов:

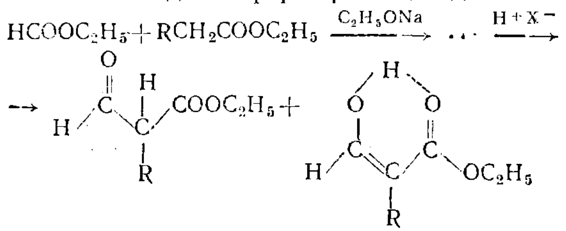


β-Оксокислоты и их соли нестабильны, легко декарбоксилируются. Поэтому обычно используют сложные эфиры β-оксокислот.

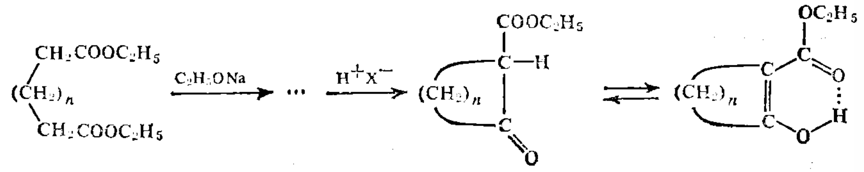
В сложноэфирной конденсации (гл. XXXIII.В.3) получают соли эфиров β-оксокислот, при подкислении реакционной смеси выделяется сложный эфир β-оксокислоты в виде таутомерной смеси енольной и дикарбонильной форм (сравните с дикетонами, гл. XXVIII.Б.3):



Конденсация смеси сложных эфиров муравьиной кислоты и других кислот дает эфиры β-альдегидокислот:



При конденсации сложных эфиров дикарбоновых кислот получают эфиры циклоалканонкарбоновых кислот (конденсация Дикмана):



обычно $n=3$ или 4.

3. **γ- и δ-Оксокислоты** могут быть получены окислением соответствующих гидроксикислот. Большинство из них получают специфическими реакциями.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. **α-Оксокислоты** — бесцветные вещества, растворимые в воде. Для α-оксокислот характерны все реакции карбоновых кислот и карбонильных соединений. Только взаимное индуктивное влияние карбоксильной и карбонильной групп увеличивает их реакционную способность.

α-Оксокислоты являются более сильными кислотами (рK~2,5), чем α-гидроксикислоты. При нагревании они способны декарбоксилироваться легче, чем незамещенные кислоты:

$$RCOCOOH \xrightarrow{t^\circ} R-CHO + CO_2$$

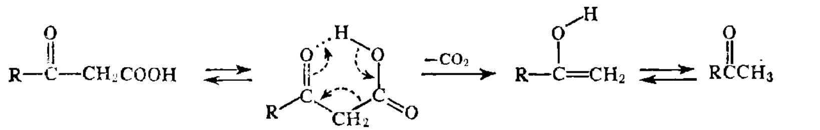
α-Оксокислоты реагируют с нуклеофильными реагентами, легко происходит присоединение по карбонильной группе.

Специфическими реакциями являются окисление и декарбонилирование в присутствии концентрированной H_2SO_4:

$$RCOCOOH \xrightarrow{[O]} RCOOH + CO_2$$

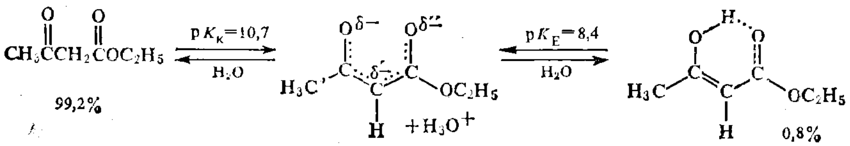
$$RCOCOOH \xrightarrow{\text{конц. } H_2SO_4} RCOOH + CO$$

2. **β-Оксокислоты и их соли** — бесцветные, термически нестабильные соединения. Кислоты декарбоксилируются быстрее их солей. Предполагают, что декарбоксилированию способствует образование внутримолекулярной водородной связи:



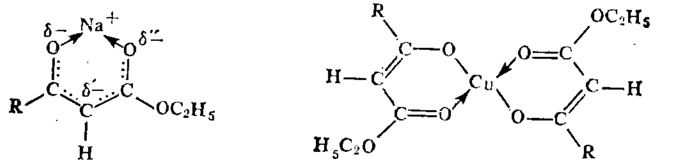
3. **Сложные эфиры β-оксокислот** — бесцветные ароматные жидкости. Обычно они представляют собой смесь двух таутомерных форм: енольной и дикарбонильной. Их химические свойства аналогичны свойствам β-дикетонов.

Эфиры β-оксокислот — более слабые кислоты, чем β-дикетоны. Константы ионизации для водных растворов р$K_{КЕ}$ = 10,5. . .11. Рассмотрим пример этилового эфира β-оксомасляной кислоты (ацетоуксусного эфира):

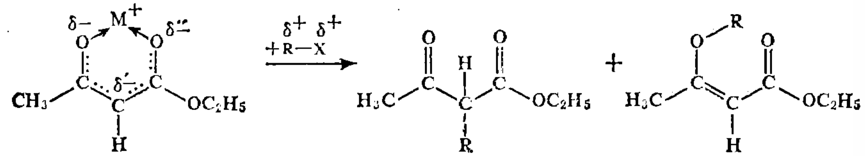


В водном растворе ацетоуксусного эфира содержится 0,8% енола, в спиртовом растворе — 8,7%, неразбавленное вещество содержит около 7% енола.

Анионы эфиров β-оксокислот содержат сопряженную систему с выравненными связями и делокализованным отрицательным зарядом, они являются амбидентными анионами с несколькими реакционными центрами. Их соли в неразбавленных растворах существуют в виде ионных пар (сравните с β-дикетонами, гл. XXVIII.Б.2). С ионами тяжелых металлов они образуют окрашенные внутренние комплексы — хелаты. Раствор $FeCl_3$ дает интенсивную красно-фиолетовую окраску:



Соли эфиров β-оксокислот, подобно солям β-дикетонов, легко алкилируются и ацилируются:



(R = алкил, R^1—C(=O)).

Алкилирование и ацилирование происходят главным образом у углеродного атома (сравните с дикетонами), так как атомы кислорода в значительной степени блокированы ионом металла. Только в случае применения солей с катионами, менее склонными (Rb^+, Cs^+) или неспособными к комплексообразованию [$(CH_3)_4N^+$], и эффективных алкилирующих агентов (диалкилсульфаты) получаются и O-алкилпродукты.

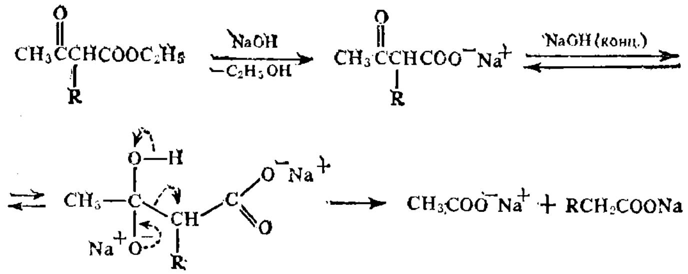
C-Алкилпродукты ацетоуксусного эфира, а также эфиров других β-кетокислот являются исходными веществами для получения кетонов и карбоновых кислот.

Гидролиз замещенного ацетоуксусного эфира в водном растворе кислотой или разбавленной щелочью заканчивается декарбоксилированием и образованием кетона. Эта реакция ацетоуксусного эфира называется *кетонным расщеплением*:

$$CH_3COCH(R)COOC_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} CH_3COCH(R)COO^-Na^+ \xrightarrow[t^\circ]{H_2O} CH_3COCH_2R + NaHCO_3$$

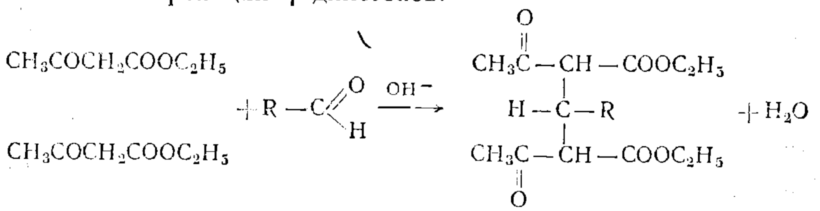
При взаимодействии с концентрированной щелочью (~5 М) происходит гидролитическое расщепление связей C—O и C—C и

образуется соль карбоновой кислоты. Эта реакция ацетоуксусного эфира называется *кислотным расщеплением*:

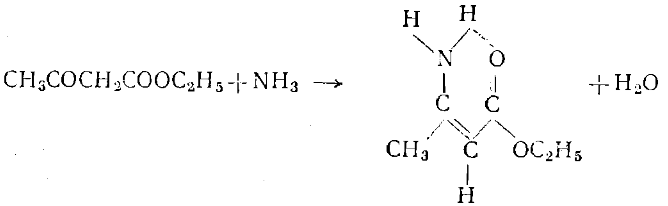


Механизм этой реакции (ретроальдольного распада) можно сравнить с расщеплением β-дикетонов.

Конденсация эфиров β-оксокислот с альдегидами происходит аналогично реакции β-дикетонов:

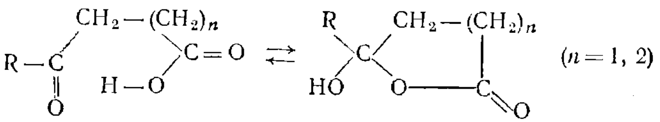


Аналогично реакции с β-дикетонами идут реакции эфиров β-оксокислот с N-нуклеофилами. Например, при реакции с аммиаком образуются эфиры β-аминокротоновой кислоты:



В реакции с гидразинами получаются пиразолоны.

4. γ- и δ-Оксокислоты обладают всеми свойствами карбоновых кислот и карбонильных соединений. Одновременно возможны также реакции внутримолекулярной циклизации за счет присоединения карбоксильной группы к карбонильной:



Такие кольчато-цепные изомерные превращения в некоторой степени аналогичны внутримолекулярным реакциям γ- и δ-гидроксикарбонильных соединений (гл. XXIX.Б.2) и углеводов (гл. XXIX.В).

3. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

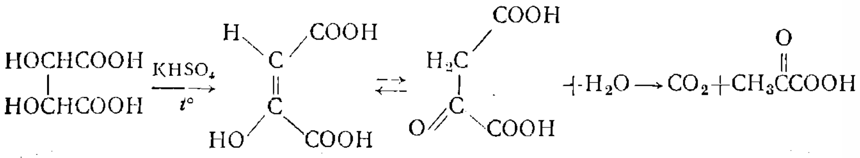
Глиоксиловая кислота известна в виде кристаллического гидрата $(HO)_2CHCOOH$ с т. пл. 98 °C, $pK \approx 3{,}3$.

Глиоксиловую кислоту получают из дихлоруксусной кислоты. Благодаря высокой реакционной способности, объясняющейся присутствием активной альдегидной группы, ее используют в органическом синтезе.

Пировиноградная кислота $CH_3COCOOH$ — бесцветная жидкость с запахом уксусной кислоты; т. кип. 165 °C (с частичным разложением), обычно ее перегоняют в вакууме. Растворяется в воде.

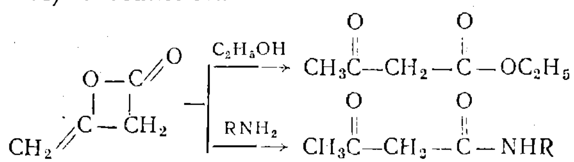
Пировиноградная кислота содержится во всех тканях организма. Она имеет важное биохимическое значение, так как участвует в различных биохимических процессах. Пировиноградная кислота обнаруживается как промежуточный продукт в процессах молочнокислого и спиртового брожения, в биосинтезе аминокислот.

Синтетически ее получают нагреванием винной кислоты в присутствии $KHSO_4$. В этой реакции происходит дегидратация винной кислоты до щавелевоуксусной кислоты, которая декарбоксилируется:



Ацетоуксусный эфир $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ — бесцветная жидкость с приятным запахом; т. кип. 181 °C. Он представляет собой смесь двух таутомерных форм. Дикарбонильную форму можно получить в чистом виде, охлаждая растворы ацетоуксусного эфира до −40. . .50 °C. Образуются бесцветные кристаллы, плавящиеся при −39 °C. При комнатной температуре дикарбонильная форма частично превращается в енольную форму.

В промышленности ацетоуксусный эфир получается сложноэфирной конденсацией из этилацетата или реакцией дикетена (гл. XXVII. В.4) с этанолом:



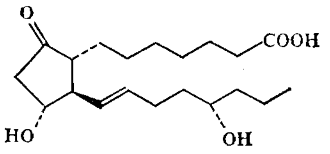
дикетен

При реакции аминов с дикетеном образуются амиды ацетоуксусной кислоты.

Ацетоуксусный эфир широко применяется в органическом синтезе для получения лекарственных веществ (пиразолоны, акрихин), красителей и производных пиридина.

Простагландины — природные вещества с чрезвычайно высокой биологической активностью — по своей химической структуре

представляют собой ненасыщенные гидроксикетокислоты или гидроксикислоты с 20 углеродными атомами, содержащие в молекуле циклопентановый цикл:



простагландин E_1

Простагландины содержатся в сперме человека и в очень малых концентрациях во всех тканях млекопитающих. Строение установлено в 1962 г., первый синтез осуществлен в 1968 г.

Организм непрерывно синтезирует простагландины во всех местах, где они необходимы как биорегуляторы. По эффективности действия простагландины принадлежат к наиболее активным биогенным веществам. Простагландины действуют на половую систему, стимулируют роды, прекращают беременность и имеют различное другое биологическое действие. Большое значение они имеют в ветеринарии и животноводстве.

Глава XXXV

ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Угольную кислоту формально можно рассматривать как карбоновую кислоту, которая вместо углеводородного остатка содержит гидроксильную группу: $HO-C(=O)-OH$.

Свойства производных угольной кислоты (табл. 51) в основном подобны свойствам производных карбоновых кислот. Отличие кроется в том, что в угольной кислоте присутствуют две гидроксильные группы, которые одновременно являются составными частями карбоксильной группы.

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Из приведенных в табл. 51 производных угольной кислоты рассмотрены будут только некоторые.

А. ЭФИРЫ ХЛОРУГОЛЬНОЙ И УГОЛЬНОЙ КИСЛОТ

1. Методы получения. Хлоругольная кислота ClCOOH, которая образуется при взаимодействии фосгена с водой, нестабильна и распадается на CO_2 и HCl.

Эфиры хлоругольной кислоты получают из фосгена и соответствующих гидроксилпроизводных в присутствии

Таблица 51. **Важнейшие производные угольной кислоты**

Формула	Название
$HO-C(=O)-Cl$	Монохлорангидрид угольной кислоты, хлоругольная кислота, хлормуравьиная кислота
$Cl-C(=O)-Cl$	Дихлорангидрид угольной кислоты, фосген, карбонилхлорид
$RO-C(=O)-Cl$	Эфиры хлоругольной (хлормуравьиной) кислоты, хлоркарбонаты, алкоксикарбонилхлориды
$HO-C(=O)-OR$	Алкил(арил)карбонаты
$RO-C(=O)-OR$	Диалкил(арил)карбонаты
$C(OR)_4$	Тетраалкил(арил)ортокарбонаты
$RO-C(=O)-O-C(=O)-OR$	Диалкил(арил)пирокарбонаты
$RR^1N-C(=O)-OH$	Карбаминовые кислоты
$RR^1N-COO^-M^+$	Карбаматы
$RR^1N-C(=O)-OR^2$	Эфиры карбаминовых кислот, уретаны
$H_2N-C(=O)-NH_2$	Диамид угольной кислоты, карбамид, мочевина
$H_2N-C(=NH)-NH_2$	Гуанидин
$HO-C\equiv N$	Нитрил угольной кислоты, циановая кислота
$RO-C\equiv N$	Эфиры циановой кислоты, цианаты
$O=C=N-R$	Эфиры изоциановой кислоты, изоцианаты
$H_2N-C\equiv N$	Амид циановой кислоты, цианамид
$HN=C=NH$	Амид изоциановой кислоты, карбодиимид
$R-N=C=N-R$	N, N-Диалкил(арил)карбодиимиды
$H_2N-C(=S)-NH_2$	Диамид тиоугольной кислоты, тиокарбамид, тиомочевина
$R-S-C\equiv N$	Тиоцианаты, роданиды

Формула	Название
$S{=}C{=}N{-}R$	Изотиоцианаты
$RO{-}C(=S){-}SR^1$	O,S-Диэфиры дитиоугольной кислоты, ксантогенаты
$RR^1N{-}C(=S){-}SR^2$	Дитиокарбаматы
$RS{-}C(=S){-}SR$	Эфиры тритиоугольной кислоты, тритиокарбонаты

оснований:

$$\overset{\delta+}{Cl-C}(=O)Cl + H\ddot{O}R \xrightarrow{\text{Основание}} Cl-C(=O)OR + HCl$$

А л к и л к а р б о н а т ы получают из алкоксидов и CO_2. Они стабильны только в виде солей:

$$RO^-Na^+ + O{=}\overset{\delta+}{C}{=}O \longrightarrow ROCOO^-Na^+$$

Д и а л к и л к а р б о н а т ы образуются при взаимодействии фосгена и спиртов в присутствии оснований:

$$Cl-C(=O)Cl + 2HOR \xrightarrow{\text{Основание}} RO-C(=O)OR + 2HCl$$

Исходными веществами могут быть также хлоругольные эфиры. Из фосгена и фенолов образуются диарилкарбонаты.

Э ф и р ы п и р о у г о л ь н о й к и с л о т ы образуются при взаимодействии эфиров хлоругольной кислоты и солей алкилкарбонатов:

$$RO-C(=O)Cl + Na^{+}\,{}^{-}OOCOR \longrightarrow RO-C(=O)-O-C(=O)-OR + NaCl$$

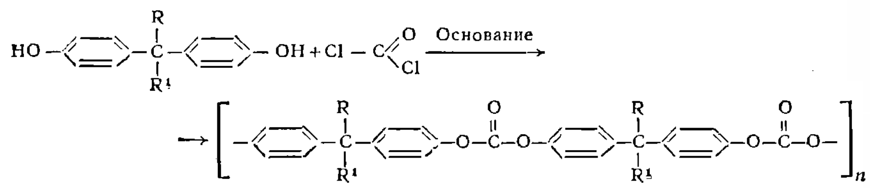
2. Физические и химические свойства. Э ф и р ы х л о р у г о л ь н о й к и с л о т ы — бесцветные жидкости с острым запахом. Используют в органическом синтезе. Важны бензилоксикарбонилхлорид $ClCOOCH_2C_6H_5$ и *трет*-бутоксикарбонилхлорид, которые применяют для защиты аминогруппы в аминокислотах.

Э ф и р ы у г о л ь н о й к и с л о т ы являются бесцветными жидкостями с приятным запахом. Ариловые эфиры — кристаллические вещества. Для эфиров угольной кислоты характерны почти все реакции эфиров карбоновых кислот. В том числе они вступают в сложноэфирную конденсацию и могут быть использованы для введения алкоксикарбонильной группы:

$$RC(=O)CH_3 + CH_3OC(=O)OCH_3 \xrightarrow{NaOCH_3} \ldots \xrightarrow{HCl} R-C(=O)-CH_2-COOCH_3$$

Э ф и р ы п и р о у г о л ь н о й к и с л о т ы реагируют подобно ангидридам карбоновых кислот (гл. XXXIII. Б.3) и могут быть использованы для алкоксикарбонилирования нуклеофильных реагентов вместо хлоругольных эфиров.

П о л и к а р б о н а т ы являются полиэфирами угольной кислоты и двухатомных фенолов. Они образуются из соответствующего фенола и фосгена в присутствии оснований или при нагревании диалкилкарбоната с двухатомным фенолом при 180—300 °С.



Поликарбонаты — бесцветная прозрачная масса с температурой размягчения 180—300 °С (в зависимости от метода получения) и молекулярной массой 50 000—500 000. Используют для изготовления различных изделий (труб, пленок и др.).

Б. АМИДЫ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

1. КАРБАМАТЫ И УРЕТАНЫ

1. Методы получения. При взаимодействии аммиака или аминов с CO_2 образуются аммониевые карбаматы:

$$2\,RR^1\ddot{N}-H + O{=}\overset{\delta+}{C}{=}O \longrightarrow RR^1N-COO^-[RR^1\overset{+}{N}H_2]$$

Свободные карбаминовые кислоты нестабильны, распадаются на CO_2 и аммиак (амин).

Уретаны получают взаимодействием хлоругольных эфиров с аммиаком или аминами и присоединением спиртов к изоцианатам (см. ниже):

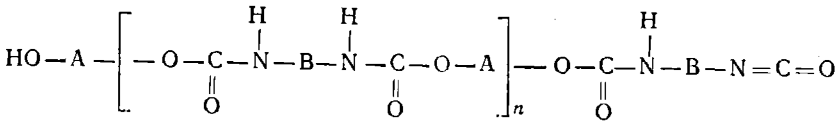
$$ClCOOR + R^1R^2NH \longrightarrow R^1R^2NCOOR + HCl$$

$$R-N{=}C{=}O + HOR^1 \longrightarrow RNHCOOR^1$$

2. Физические и химические свойства. Уретаны являются бесцветными жидкостями или кристаллическими соединениями. Они проявляют свойства как эфиров карбоновых кислот, так и амидов. Соединения нитрозируются, образуя N-нитрозоуретаны, которые служат исходными для получения диазоалканов:

$$RCH_2N(H)COOC_2H_5 \xrightarrow{HNO_2} RCH_2N(NO)COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOH} RCHN_2$$

3. Важнейшие представители. *Полиуретаны* — полимеры, содержащие в цепи макромолекулы уретановые группировки:



Их получают из гликолей HO—A—OH и диизоцианатов O=C=N—B—N=C=O [A= $(CH_2)_4$ или $(CH_2)_6$; B — см. с. 648].

Молекулярная масса полиуретанов в среднем 10 000—12 000, температура размягчения, в зависимости от A и B, 100—270 °C. По своим свойствам полиуретаны подобны полиамидам, только более устойчивы к действию атмосферы и кислот. Их используют для получения пенопластов, каучуков, клеев, волокон.

2. МОЧЕВИНА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

1. Методы получения. Первым методом синтетического получения мочевины было нагревание цианата аммония (Ф. Вёлер):

$$NH_4^+{}^-OCN \xrightarrow{t^\circ} H_2NCONH_2$$

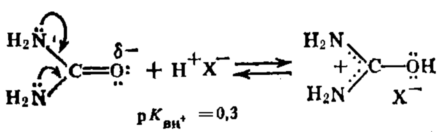
В промышленности мочевину получают из аммиака и CO_2:

$$2\ddot{N}H_3 + O=\overset{\delta+}{C}=O \longrightarrow H_2NCOO^-NH_4^+ \xrightarrow[5\,МПа]{130\,^\circ C} H_2NCONH_2 + H_2O$$

Замещенные мочевины могут быть получены в реакции фосгена, уретанов или изоцианатов с аминами.

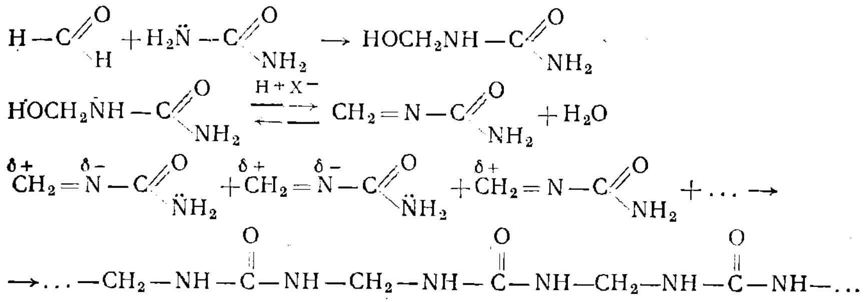
2. Физические и химические свойства. Мочевина и ее производные представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. N,N,N′,N′-тетраалкилмочевины — жидкости, хорошие растворители.

По химическим свойствам мочевина похожа на амиды карбоновых кислот с тем отличием, что у мочевины более выражены нуклеофильные (основные) свойства атома азота, так как в молекуле мочевины одна карбонильная группа приходится на два атома азота. Мочевина является слабым основанием, протонируется у атома кислорода:

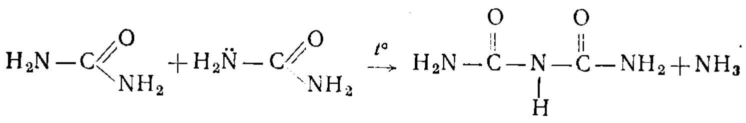


Мочевина алкилируется и ацилируется у атома азота. N-Алкилмочевины нитрозируются, N-нитрозо-N-алкилмочевины служат для получения диазоалканов (гл. XXV. Б.1).

Важное значение имеет реакция мочевины с альдегидами, в которой образуются полимерные соединения — карбамидные смолы. Молекулы альдегида как бы «сшивают» молекулы мочевины. Ниже приведен возможный механизм реакции мочевины с формальдегидом:



Нагреванием мочевины получают биурет:



Биурет в щелочной среде с ионами меди Cu(II) дает темно-синюю окраску (биуретовая реакция).

Мочевина — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 132,7 °C. Она является конечным продуктом распада белков в организме человека и многих животных и выводится из организма мочой. Впервые выделена из мочи в 1773 г.

Мочевину получают в промышленности в больших количествах из NH_3 и CO_2. Ее используют для получения карбамидных смол и аминопластов, в синтезе гетероциклических соединений, в том числе лекарственных веществ (гл. XXXIX.A.4).

Мочевину широко применяют в сельском хозяйстве как высококачественное удобрение и как кормовую добавку. Некоторые производные мочевины, например $ArNHCON(CH_3)_2$, являются активными гербицидами, применяющимися для уничтожения сорняков.

Мочевину используют также для выделения алканов с неразветвленной цепью из смеси различных алканов. Оказывается, в кристаллах молекулы мочевины располагаются таким образом, что остаются пустые цилиндрические каналы, в которых могут поместиться длинные неразветвленные молекулы *н*-алканов (*н*-гексана, *н*-пентана и др.). Объемистые молекулы разветвленных изоалканов в эти каналы поместиться не могут. Таким образом, при кристаллизации мочевины в присутствии алканов получают кристаллы, содержащие мочевину и *н*-алканы. Такие образования называют *соеди-*

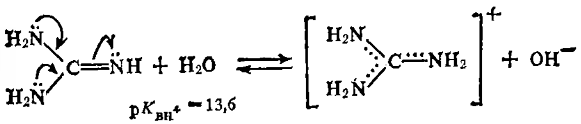
нениями включения или *клатратами*. При растворении в воде соединений включения мочевины получают чистые *н*-алканы и водный раствор мочевины.

3. ГУАНИДИН

Гуанидин получают из цианамида и аммиака:

$$H_2N-\overset{\delta+}{C}\equiv N+\ddot{N}H_3 \longrightarrow H_2N-C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Г у а н и д и н и его производные представляют собой кристаллические соединения, растворимые в воде. Это сильные основания, образующие стабильные соли:



В катионе гуанидиния положительный заряд делокализован, основность гуанидина значительно превышает основность аммиака ($pK_{BH^+}=9{,}25$), вторичных аминов ($pK_{BH^+}\approx 11$) и амидинов ($pK_{BH^+}\approx 12{,}4$).

Гуанидин — бесцветная кристаллическая масса с т. пл. 50 °С, на воздухе расплывается, так как связывает H_2O и CO_2. Обычно известен в виде солей, например нитрата.

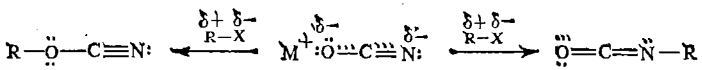
В промышленности соли гуанидиния получают из цианамида или его димера — дициандиамида (цианогуанидина), аммиака и солей аммония при нагревании (160 °С).

Гуанидин применяют в синтезе гетероциклических соединений и взрывчатых веществ.

В. НИТРИЛЫ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ИЗОМЕРЫ

1. ЦИАНАТЫ И ИЗОЦИАНАТЫ

1. Методы получения. Алкилирование солей циановой кислоты — цианатов может привести к образованию как органических цианатов, так и изоцианатов, так как цианат-ион является амбидентным анионом с двумя реакционными центрами:



В продуктах реакции обычно преобладают изоцианаты. Алкилцианаты являются нестабильными соединениями, легко тримеризующимися в производные 1,3,5-триазина (циануровой кислоты).

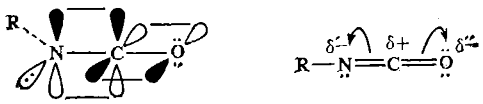
Органические цианаты получают специфическими методами, например взаимодействием ClCN с фенолятами.

Изоцианаты синтезируют из первичных аминов и фосгена в присутствии оснований:

$$R-\ddot{N}H_2+Cl-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown Cl\end{matrix} \xrightarrow{\text{Основание}} R-NH-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown Cl\end{matrix}+HCl \xrightarrow{\text{Основание}}$$
$$\longrightarrow R-N=C=O+2HCl$$

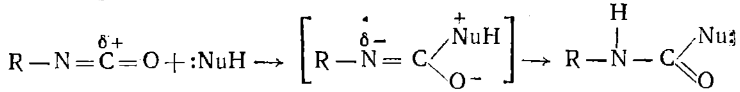
Известны специфические методы синтеза изоцианатов, например реакции Гофмана, Курциуса, Лоссена. Арилизоцианаты могут быть получены карбонилированием нитроаренов.

2. Физические и химические свойства. Изоцианаты — обычно бесцветные жидкости с острым раздражающим запахом. Молекула изоцианата имеет структуру типа кетенов с кумулированными двойными связями, углеродный атом находится в состоянии *sp*-гибридизации, группировка атомов N—C—O линейна или близка к линейной:



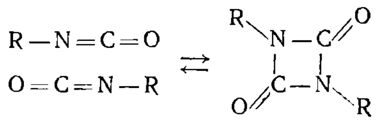
Изоцианатная группировка содержит полярные активные двойные связи и высокоэлектрофильный углеродный атом.

Характерны реакции с нуклеофильными реагентами и реакции циклоприсоединения:

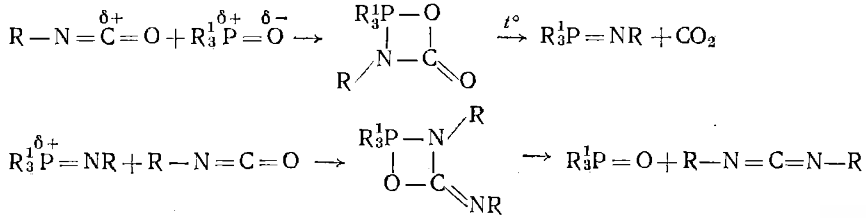


(:NuH = HOH, HOR[1], NH_3, H_2NR^1, HNR^1R^2 и др.).

Изоцианаты могут образовывать нестабильные димеры:

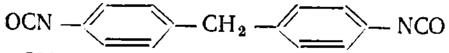


Образование карбодиимидов из изоцианатов в присутствии фосфиноксидов протекает в две стадии — две реакции циклоприсоединения:

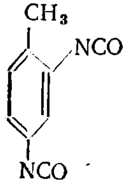


3. Важнейшие представители. *Диизоцианаты*, применяющиеся для синтеза полиуретанов и пенополиуретанов:

$OCN(CH_2)_6NCO$ — 1,6-гексаметилендиизоцианат



4,4′-диизоцианатодифенилметан



2,4-толуилендиизоцианат

2. ЦИАНАМИДЫ И КАРБОДИИМИДЫ

1. Методы получения. Цианамид получают из кальцийцианамида, который в промышленности производится в больших количествах:

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{t^\circ} CaNCN + C$$
$$CaNCN + 2H^+X^- \longrightarrow H_2NCN + CaX_2$$

Замещенные цианамиды получают из хлорциана и аминов:

$$RR^1NH + ClC{\equiv}N \rightarrow RR^1NC{\equiv}N + HCl$$

Карбодиимиды являются изомерами цианамидов, известны только N,N′-дизамещенные карбодиимиды. В принципе они могут быть получены алкилированием натриевых солей алкилцианамидов $RNHC{\equiv}N$.

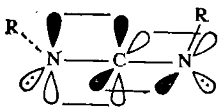
Важным промышленным методом получения карбодиимидов является превращение изоцианата в карбодиимиды в присутствии некоторых фосфиноксидов:

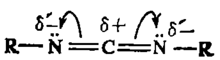
$$2R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{R_3P=O} R{-}N{=}C{=}N{-}R + CO_2$$

2. Физические и химические свойства. Цианамиды и карбодиимиды — бесцветные жидкие или кристаллические вещества.

Цианамид обладает амфотерными свойствами — является слабой NH-кислотой ($pK_a \approx 10{,}3$) и слабым N-основанием ($pK_{BH^+} = 1{,}1$). В присутствии кислот происходит присоединение слабых нуклеофильных реагентов (воды, спиртов) к тройной связи.

Карбодиимиды по своему строению подобны изоцианатам:

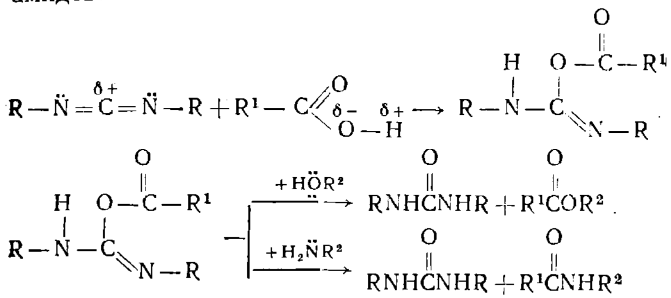




Для карбодиимидов возможна такая же пространственная изомерия, как и для дизамещенных алленов (гл. III.А), соединения являются хиральными.

С нуклеофильными реагентами карбодиимиды реагируют подобно изоцианатам, только их активность меньше. Реакции со слабыми нуклеофилами катализируются кислотами.

При реакции карбодиимидов с карбоновыми кислотами образуются О-ацилмочевины, которые, в свою очередь, являются ацилирующими реагентами и служат для получения сложных эфиров, амидов:



Таким путем карбодиимиды способствуют реакциям этерификации и образования амидов.

Некоторые β-аминокислоты в присутствии карбодиимидов превращаются в β-лактамы.

Дициклогексилкарбодиимид $C_6H_{11}N{=}C{=}NC_6H_{11}$ — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 34. . .35 °С. В воде не растворяется. При соприкосновении с кожей вызывает экзему.

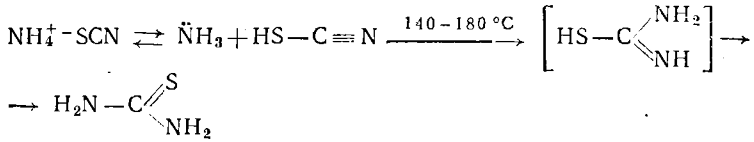
Получают его из циклогексиламина через циклогексилизоцианат или окислением N,N′-дициклогексилтиомочевины. Широко применяется для синтеза сложных эфиров, амидов, лактамов, ангидридов, особенно в химии природных соединений.

Г. ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОУГОЛЬНЫХ КИСЛОТ

Производные тиоугольных кислот представляют собой важную группу сераорганических соединений. Здесь кратко рассмотрены только тиомочевина, тиоцианаты, ксантогенаты и дитиокарбаматы.

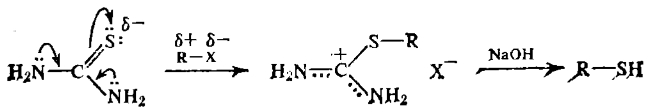
1. ТИОМОЧЕВИНА

1. Методы получения. Диамид тиоугольной кислоты (тиомочевину) получают нагреванием роданида аммония:



Первичные и вторичные амины при нагревании с роданидом аммония дают N-замещенные тиомочевины RR^1NCSNH_2.

2. Химические свойства. Нуклеофильным центром в молекуле тиомочевины является атом серы. Тиомочевина — слабое основание ($pK_{BH^+} \approx -1$), она легко алкилируется у атома серы с образованием соли S-алкилизотиурония:



Расщепление солей S-алкилизотиурония щелочью применяется для получения тиолов RSH.

Ацилирование и реакции с альдегидами протекают с участием атома азота.

N,N′-Дизамещенные тиомочевины при взаимодействии со слабыми окислителями (например, HgO, PbO) превращаются в карбодиимиды:

$$RNH\underset{\substack{\| \\ S}}{C}NHR + HgO \longrightarrow RN{=}C{=}NR + HgS + H_2O$$

3. Важнейшие представители. *Тиомочевина* — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 180—182 °С (при быстром нагревании), растворяется в воде.

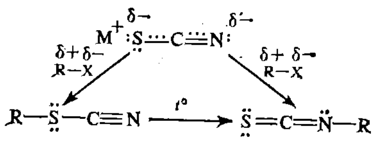
В промышленности ее получают из цианамида и сероводорода.

Тиомочевину используют в органическом синтезе для получения тиолов и гетероциклических соединений (производные пиримидина, тиазола).

Тиомочевина, подобно мочевине, образует с алканами клатраты (соединения включения). Только в отличие от кристаллов мочевины в кристалле тиомочевины каналы больше и в них размещаются и удерживаются разветвленные алканы, а *н*-алканы не удерживаются.

2. ТИОЦИАНАТЫ И ИЗОТИОЦИАНАТЫ

1. Методы получения. Алкилированием неорганических роданидов получают главным образом тиоцианаты (роданиды). Только при повышенной температуре наблюдается образование изотиоцианатов. При нагревании тиоцианатов происходит частичная перегруппировка их в изоцианаты:

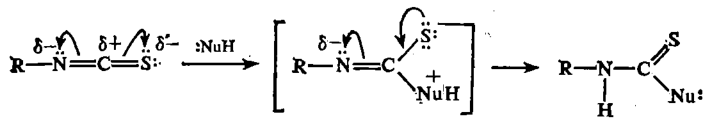


Тиоцианаты получают также прямым роданированием при помощи родана $(SCN)_2$.

2. Физические и химические свойства. Тиоцианаты — бесцветные вещества с нехарактерным слабым запахом. В противоположность им простейшие изотиоцианаты обладают раздражающим запахом и свойствами лакриматоров (горчичные масла).

Для тиоцианатов характерны реакции присоединения по тройной связи. Строение изотиоцианатов подобно строению изоцианатов. Сходны и их химические свойства. Изотиоцианаты легко присоединяют нуклеофильные реагенты, образуя производные тиоугольной

кислоты:



3. Важнейшие представители. Тиоцианаты $R{-}S{-}C{\equiv}N$ применяются в качестве инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и бактерицидов.

Изотиоцианаты $R{-}N{=}C{=}S$ встречаются в природных продуктах в свободном виде или в виде гликозидов. Например, в горчице содержится аллилизотиоцианат $CH_2{=}CHCH_2{-}N{=}C{=}S$.

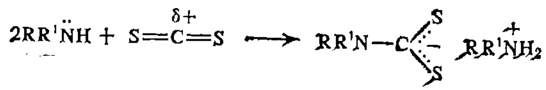
Изотиоцианаты используются в органическом синтезе и органическом анализе. Некоторые изотиоцианаты обладают биологической активностью (инсектициды, фунгициды, бактерициды).

3. КСАНТОГЕНАТЫ И ДИТИОКАРБАМАТЫ

1. Методы получения. Основным исходным веществом для получения производных дитиоугольной кислоты является сероуглерод CS_2. При взаимодействии с алкоксидами образуются соли O-алкилдитиоугольной (ксантогеновой) кислоты — ксантогенаты:

$$RO^-Na^+ + S{=}\overset{\delta+}{C}{=}S \longrightarrow S{=}C\begin{matrix}\diagup S^-Na^+ \\ \diagdown O{-}R\end{matrix} \xrightarrow{R^1-X} S{=}C\begin{matrix}\diagup SR^1 \\ \diagdown OR\end{matrix}$$

Алкилированием ксантогенатов получают эфиры ксантогеновой кислоты. Сероуглерод при реакции с аминами дает аммониевые соли дитиокарбаминовых кислот — дитиокарбаматы:

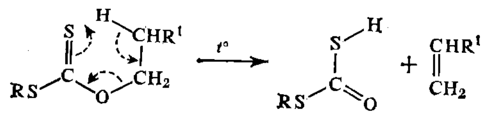


В присутствии NaOH образуются дитиокарбаматы натрия.

2. Физические и химические свойства. Соли O-алкилдитиоугольной кислоты (ксантогенаты) — стабильные, окрашенные в желтый цвет соединения, растворимые в воде. Ксантогенаты тяжелых металлов в воде не растворяются.

Эфиры ксантогеновой кислоты (алкилксантогенаты) термически нестабильны, при нагревании они отщепляют алкен (реакция Чугаева, 1899).

Предполагают, что реакция происходит в циклическом комплексе с одновременным (согласованным) разрывом и образованием связей:



Дитиокарбаматы являются бесцветными кристаллическими веществами, растворимыми в воде. Соли тяжелых металлов окрашены и в воде не растворяются.

3. Важнейшие представители. Ксантогенаты $ROCS_2^- M^+$ являются важными промежуточными продуктами в производстве искусственного волокна из целлюлозы и в органическом синтезе.

N-*Алкилдитиокарбаматы* применяют в качестве аналитических реагентов и как активные фунгициды. N,N-Диэтилдитиокарбамат натрия легко растворяется в воде, с ионами тяжелых металлов образует нерастворимые в воде комплексы, которые экстрагируются органическими растворителями.

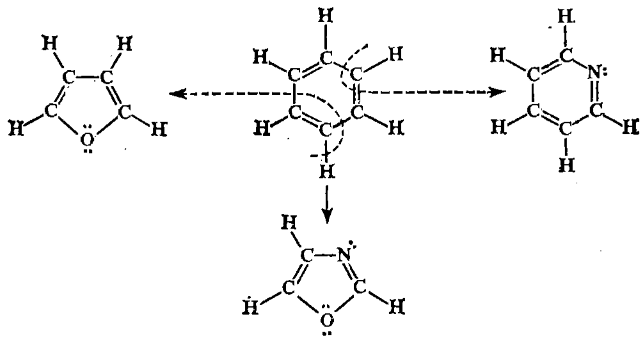
Дитиокарбаматы цинка — эффективные фунгициды, используются в борьбе с болезнями растений.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

Гетероциклические соединения

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гетероциклические соединения могут быть образованы из циклоалканов (циклоалкенов, циклоалкадиенов) или аренов замещением одного или более углеродных атомов цикла другим атомом — *гетероатомом*. Обычно гетероатомами являются азот, кислород, сера:



Гетероциклические соединения подразделяются в зависимости от величины цикла, а также от числа и вида гетероатомов в молекуле.

Присутствие гетероатома в цикле указывается специальными префиксами: *окса-* (O), *тиа-* (S), *аза-* (N), *фосфа-* (P), *сила-* (Si), которые присоединяются к названию соответствующего карбоциклического соединения. Согласно номенклатуре ИЮПАК величину цикла обозначают особым суффиксом: трехчленный цикл суффиксом *-ирин* (для циклов, не содержащих азот, *-ирен*), четырехчленный — *-ет*, пятичленный — *-ол*, шестичленный — *-ин*, семичленный — *-епин*, восьмичленный — *-оцин*. Тип гетероатома указывается соответствующим корнем: *окс-*, *ти-*, *аз-* и др., а число одинаковых гетероатомов — обычными префиксами: *ди-*, *три-*, *тетра-*

и т. д. Если в гетероцикле несколько различных гетероатомов, их называют в определенной последовательности: *окса-*, *тиа-*, *селена-*, *теллура-*, *аза-*, *фосфа-*, *арса-*, *стиба-*, *висма-*, *сила-*, *герма-*, *станна-*, *плюмба-*, *меркура-*.

Гетероциклические соединения с двумя или более конденсированными циклами, если все гетероатомы находятся в одном цикле, а остальные циклы являются бензольными, называют *бензологами*. К названию такого гетероциклического соединения присоединяют префикс *бенз-* *(бензо-)* или *дибенз-* *(дибензо-)*. Для указания положения бензольного цикла связи гетероциклического соединения обозначают буквами a, b, c, d и т. д., начиная со связи гетероатом — углерод, например бензо [b] пиридин.

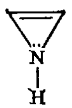
В названии гетероциклических соединений отражают и степень гидрирования системы двойных связей гетероцикла. Основное название относится обычно к соединению с максимально возможным числом двойных связей в цикле. Полностью гидрированное соединение обозначают суффиксами *-идин* или *-ан*. Для частично гидрированных соединений используют префиксы *дигидро-*, *тетрагидро-*, при этом цифрами указывают атомы, у которых присоединены водородные атомы. Если водородный атом присоединен только к одному атому, это обозначается буквой H и цифрой, указывающей гидрированный атом.

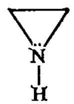
Для названия производных гетероциклических соединений атомы цикла нумеруются. Обычно нумерацию начинают от гетероатома. Если имеется несколько гетероатомов, нумерацию начинают с того, который в ряду O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, Hg находится левее. Нумерацию атомов проводят в направлении, чтобы гетероатомы получили наименьшие цифры. Для некоторых гетероциклических соединений сохраняется особый вид нумерации.

Для многих гетероциклических соединений сохраняются тривиальные названия.

Ниже приведены некоторые группы гетероциклических соединений их названия.

Трехчленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом:

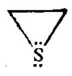

азирин, азациклопропен


азиридин, этиленимин


оксирен, оксациклопропен


оксиран, этиленоксид

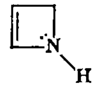

тиирен, тиациклопропен


тииран, этиленсульфид

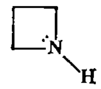
Четырехчленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом:


азет, азациклобутадиен

азетины


1,2-дигидроазет

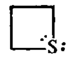

3,4-дигидроазет


азетидин


оксетин


оксетан

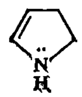

тиетин

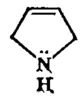

тиетан

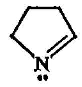
Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом:

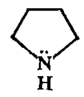

пиррол, азациклопентадиен

пирролины

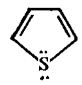

2,3-дигидропиррол

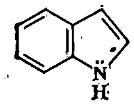

2,5-дигидропиррол

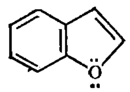

3,4-дигидропиррол

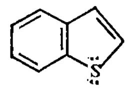

пирролидин

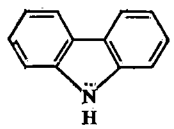

фуран, оксациклопентадиен

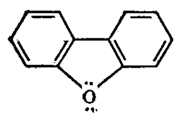

тиофен, тиациклопентадиен

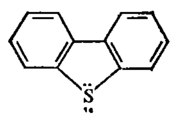

индол


бензо[b]фуран

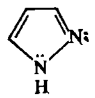

бензо[b]тиофен


карбазол

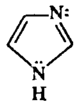

дибензофуран


дибензотиофен

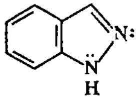
Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами:



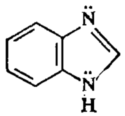
пиразол
1,2-диазол



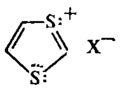
имидазол
1,3-диазол



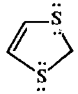
индазол



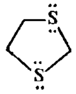
бензимидазол



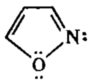
соли 1,3-дитиолия



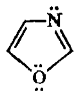
1,3-дитиол



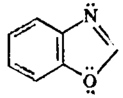
1,3-дитиолан



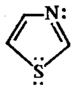
1,2-оксазол, изоксазол



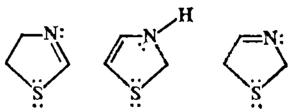
1,3-оксазол, оксазол



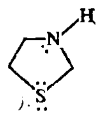
бензоксазол



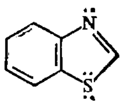
1,3-тиазол, тиазол



тиазолины

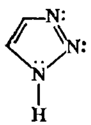


тиазолидин

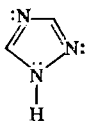


бензтиазол

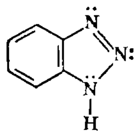
Пятичленные гетероциклические соединения с тремя гетероатомами (примеры с тремя атомами азота):



1,2,3-триазол

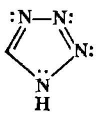


1,2,4-триазол



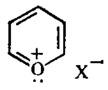
бензотриазол

Пятичленные гетероциклические соединения с четырьмя гетероатомами (пример с атомами азота):

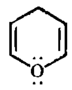


тетразол

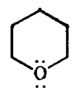
Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом



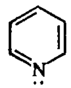
соли пирилия



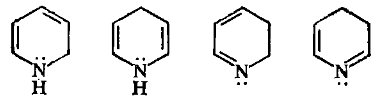
4Н-пиран



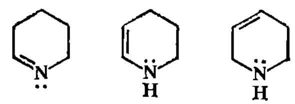
тетрагидропиран



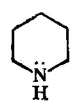
пиридин



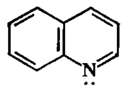
1,2- 1,4- 2,3- 3,4-
дигидропиридины



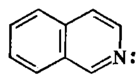
2,3,4,5- 1,2,3,4- 1,2,3,6-
тетрагидропиридины



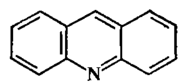
пиперидин



хинолин,
бензо [b] пиридин

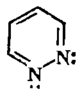


изохинолин,
бензо [c] пиридин

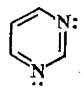


акридин,
дибензо [b,e] пиридин

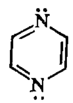
Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами (приведены примеры с двумя атомами азота и с атомами азота и серы)



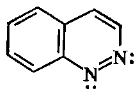
пиридазин, 1,2-диазин



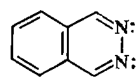
пиримидин, 1,3-диазин



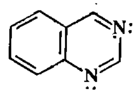
пиразин, 1,4-диазин



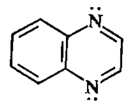
циннолин,
бензо [c] пиридазин



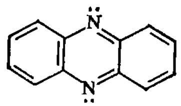
фталазин,
бензо [d] пиридазин



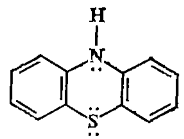
хиназолин,
бензопиримидин



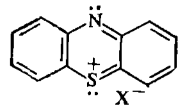
хиноксалин,
бензопиразин



феназин,
дибензопиразин



фентиазин,
дибензо-4Н-1,4-тиазин



соли фентиазиния

Семичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом



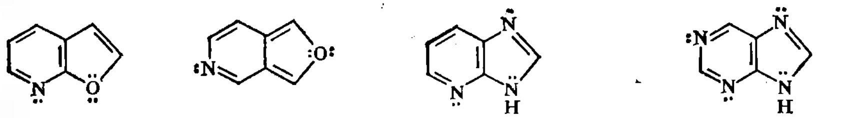
азепин оксепин тиепин бензо[b] азепин дибензо [b,f] азепин

Гетероциклические соединения с конденсированными циклами могут содержать гетероатомы в нескольких циклах. В таких случаях эти соединения не являются бензологами. Названия таких гетероциклических конденсированных систем образуют по тем же принципам, что и названия бензологов, только префикс *бензо-* замещают названием соответствующего гетероцикла (*фуро-*, *тиено-*, *пирроло-*, *пиразоло-*, *имидазо-*, *тиазоло-*, *пиридо-* и др.). За основу названия принимают название цикла с наибольшим числом атомов, а при равном их числе — с наибольшим числом гетероатомов. При помощи цифр указывают, которые атомы второго цикла являются общими с основным циклом, а при помощи букв — какая связь основного цикла является общей для обоих циклов:



I

Примеры номенклатуры:



фуро[2,3-b]пиридин фуро[3,4-c]пиридин имидазо[4,5-b]пиридин имидазо[4,5-e]пиримидин

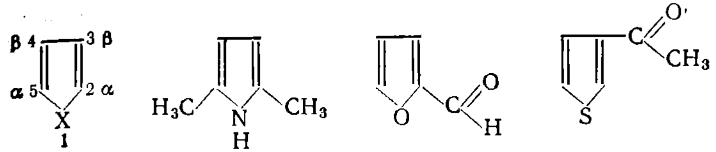
Глава XXXVI

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Пятичленные гетероциклические соединения можно рассматривать как продукт замещения в бензольном цикле одной группировки CH=CH на гетероатом с неподеленной парой электронов (N, O, S, Se, Te, P). Ниже рассмотрены соединения с гетероатомами N, O и S (пиррол, фуран, тиофен, индол, карбазол).

А. ПИРРОЛ, ФУРАН И ТИОФЕН

Называя производные пиррола, фурана и тиофена, положение заместителя указывают буквами α и β или цифрами:



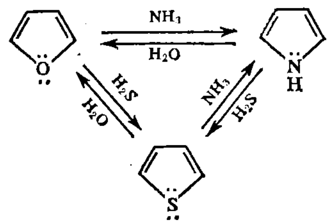
I 2,5-диметилпиррол 2-фуранкарбальдегид, фурфурол 3-ацетилтиофен

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Пиррол, фуран, тиофен и их производные получают синтетически, а также при переработке некоторых природных продуктов.

1. Общие методы получения пиррола, фурана и тиофена. а) Циклизация γ-дикарбонильных соединений. Метод рассмотрен в гл. XXVIII.В.2.

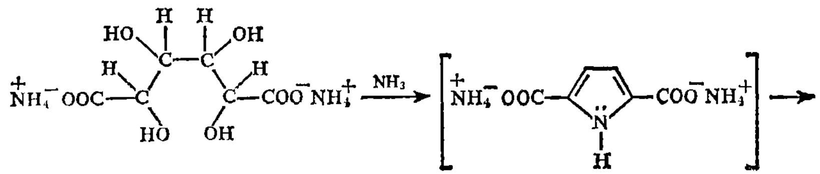
б) Взаимные каталитические превращения. Над катализатором (Al_2O_3) при нагревании (400. . .500 °C) фуран в присутствии аммиака превращается в пиррол, а в присутствии сероводорода — в тиофен. Возможны и противоположные превращения:

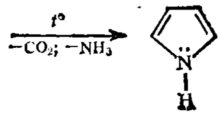


Реакцию открыл Ю. К. Юрьев (1936). Практическое значение имеют реакции получения пиррола и тиофена из фурана. Выход фурана и тиофена из пиррола или пиррола и фурана из тиофена не превышает 2%. При реакции с H_2Se фуран дает селенофен.

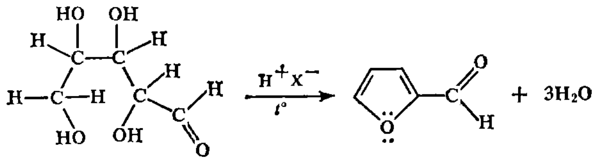
2. Специфические методы получения. а) Получение пиррола и его производных. В небольших количествах пиррол содержится в каменноугольной смоле. Он образуется также в результате сухой перегонки некоторых белков.

Пиррол получают нагреванием аммониевых солей сахарных кислот, которые образуются при окислении альдогексоз (гл. XXIX.В.3):



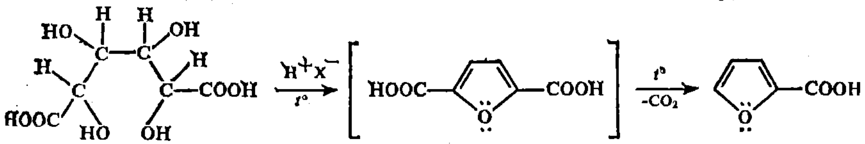


б) Получение фурана и его производных. Альдопентозы в присутствии кислоты циклизуются, образуя фурфурол:



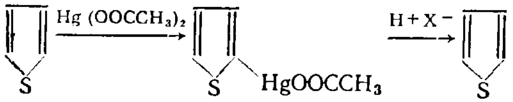
Альдогексозы в аналогичных условиях образуют 5-гидроксиметилфурфурол.

Сахарные кислоты циклизуются в присутствии кислоты, образуя 2-фуранкарбоновую кислоту (пирослизевую кислоту):



Фурфурол является основным сырьем для получения фурана и его производных.

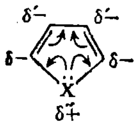
в) Получение тиофена. Тиофен содержится в каменноугольной смоле и перегоняется совместно с бензолом. Его отделяют от бензола химическим путем, например обработкой концентрированной серной кислотой (тиофен сульфируется) или ацетатом ртути. В последнем случае образуется ртутьорганическое соединение, которое при действии кислот дает чистый тиофен:



2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Пиррол, фуран, тиофен и их простейшие производные являются бесцветными жидкостями с приятным запахом. Карбоновые кислоты и производные с большей молекулярной массой — кристаллические соединения.

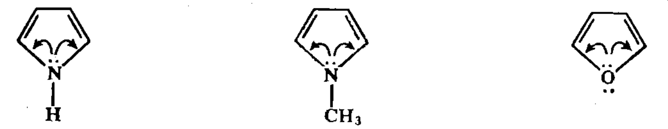
Молекулы пиррола, фурана и тиофена содержат систему сопряженных связей и атом с неподеленной парой электронов. Формально образуется циклическая сопряженная система с шестью π-электронами (четыре π-электрона от двух двойных связей и два — от гетероатома). Поэтому можно считать, что действует правило Хюккеля о стабильности циклических сопряженных систем (гл. VI.Г) и эти соединения имеют «ароматический» характер.



Неподеленная электронная пара гетероатома действует как электронодонор, поэтому на углеродных атомах цикла плотность π-электронов увеличивается (π-избыточные гетероциклы).

1. Энергия делокализации, полярность и энергия ионизации. Энергия делокализации (гл. VI.А.3) пятичленных гетероциклических соединений меньше, чем для бензола (~150 кДж/моль). При этом она уменьшается в ряду тиофен (~120 кДж/моль), пиррол (~110 кДж/моль) и фуран (~80 кДж/моль).

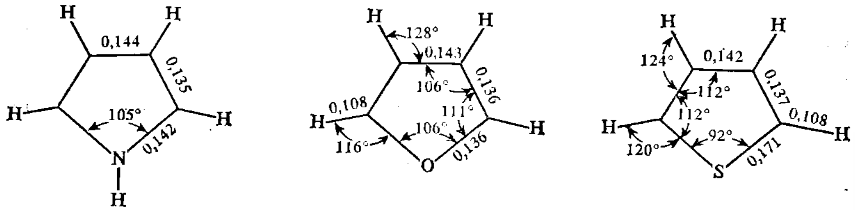
Дипольный момент направлен от гетероатома на цикл:



$\mu = 4{,}7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,75D) $\mu = 6{,}5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,95D) $\mu = 2{,}3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (0,7D)

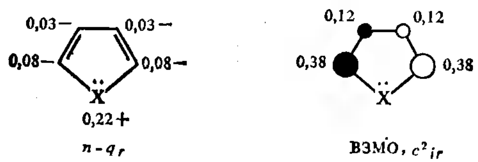
Пиррол, фуран и тиофен являются электронодонорными соединениями, их энергия ионизации меньше, чем бензола (9,24 эВ). Наименьшая ЭИ у пиррола (8,2 эВ). Для фурана ЭИ=8,9 эВ, а для тиофена — 9,0 эВ.

2. Геометрия молекул и расчеты по методу МО. Длины связей в пирроле, фуране и тиофене свидетельствуют об образовании сопряженной системы, т. е. связи короче обычных (длина связи С—С 0,154 нм, С—N 0,145—0,147 нм, С—О 0,140—0,142 нм, С—S 0,18 нм), но длиннее двойных (длина связи С=С 0,134 нм):



Расчеты по методу МО в приближении Хюккеля свидетельствуют о том, что все эти системы стабилизированы вследствие циклической делокализации π-электронов. Энергия циклической делокализации зависит от электроотрицательности гетероатома и резонансного интеграла связи С—X. При увеличении электроотрицательности гетероатома энергия уменьшается. Энергия циклической делокализации меняется приблизительно от 0,6 β (фуран) до 0,9 β (тиофен). Для бензола это значение около 1 β.

В большинстве случаев в α-положении плотность электронов больше, чем в β-положении. Наиболее наглядно это выражается в распределении электронной плотности ВЗМО:



3. Спектры поглощения. Пиррол, фуран и тиофен являются простыми сопряженными системами и поглощают в ультрафиолетовой

области спектра. Картина поглощения во многом напоминает поглощение бензола (за исключением фурана), т. е. наблюдается интенсивное поглощение в далеком ультрафиолете (180—210 нм) и малоинтенсивное поглощение — в интервале 230—270 нм со слабовыраженной тонкой структурой (табл. 52).

Таблица 52. **Электронные спектры поглощения и ПМР бензола и пятичленных гетероциклических соединений (в гексане)**

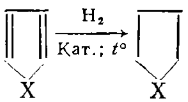
Соединение	ЭСП, λ_{max}, нм (ε)		ПМР связи С—Н, δ, м. д.	
	в интервале 180—210 нм	в интервале 230—270 нм	α	β
Бензол	184 (60 000) 204 (7 900)	256 (200) (центр тонкой структуры)	7,24	
Пиррол	209 (6 730)	240 (300)	6,68	6,22
Фуран	200 (10 000)	—	7,40	6,30
Тиофен	190	235 (4300)	7,30	7,10

В ПМР спектрах наблюдаются сигналы протонов, сдвинутые в слабые поля.

Молекулы пиррола, фурана и тиофена стабилизированы в результате циклической делокализации (имеют «ароматический» характер). Стабилизация меньше, чем в случае бензола, меньше всего стабилизирован фуран. Это связано с природой неподеленной пары электронов гетероатома, которая в значительной степени связана с атомом, участвует в делокализации только частично, особенно в случае оттягивающего электроны атома кислорода. Система тиофена более стабильна вследствие особенностей атома серы, который для циклической делокализации π-электронов может предоставить свои незаполненные *d*-орбитали. Тиофен по свойствам наиболее близок бензолу.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

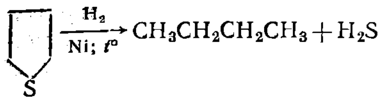
1. Общие свойства пиррола, фурана и тиофена. а) Каталитическое гидрирование. Водород присоединяется в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt) при нагревании и под давлением. Образуются тетрагидропроизводные:



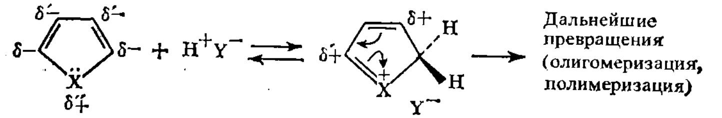
(X = NR, O, S).

Труднее всех гидрируется тиофен и его производные. В специальных условиях можно добиться расщепления цикла тиофена и обра-

зования углеводорода и сероводорода:



б) Взаимодействие с сильными кислотами, ацидофобность. Пиррол, фуран и тиофен взаимодействуют с сильными кислотами, в случае пиррола, фурана и их алкилпроизводных обычно происходит «осмоление» (олигомеризация и полимеризация), тиофен в присутствии серной кислоты сульфируется. Говорят, что пиррол, фуран и отчасти тиофен и их производные «боятся» кислот, являются *ацидофобными*. Ацидофобность связана с присоединением протона, в большинстве случаев к α-углеродному атому, разрушением стабилизированной замкнутой сопряженной системы с вытекающим отсюда следствием — дальнейшими превращениями активной диеновой системы:



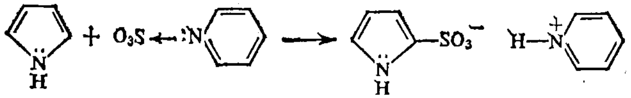
(X = NR, O).

Наиболее легко протонируется пиррол, он является слабым основанием ($pK_{BH^+} \approx -0{,}3$). Трудно протонируется тиофен, поэтому он наименее ацидофобен.

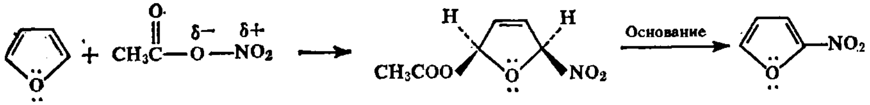
Введение электроноакцепторных заместителей (карбонильные группы, COOH, NO_2) резко снижают способность производных пиррола, фурана и тиофена присоединять протон и тем самым снижает ацидофобность.

в) Взаимодействие с различными электрофильными реагентами. Пиррол, фуран, тиофен и их производные реагируют с различными электрофилами, активность повышается в ряду тиофен < фуран < пиррол, что согласуется с рядом понижения энергии ионизации. Но в зависимости от типа гетероцикла, типа электрофильного реагента и условий проведения реакции образуются различные продукты; происходит или электрофильное замещение, или присоединение, или проявляется ацидофобность.

Пиррол ввиду выраженного электронодонорного характера легко реагирует со слабыми электрофилами, например диазониевыми солями, альдегидами. Бромирование и иодирование пиррола дает тетрагалогенпирролы. Прямое нитрование пиррола невозможно. α-Нитропиррол получают через соли пиррола. Сульфирование происходит в мягких условиях при использовании комплексно связанного SO_3 (например, пиридинсульфотриоксида, А. П. Терентьев):



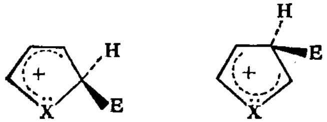
Фуран ацилируется ангидридами кислот в присутствии мягких кислот Льюиса, например $SnCl_4$. Гладко идет сульфирование пиридинсульфотриоксидом. Нитрование возможно в растворе уксусного ангидрида действием безводной азотной кислоты. Нитрующим реагентом здесь является ацетилнитрат CH_3COONO_2, и промежуточно можно выделить продукт присоединения:



Такие продукты 2,5-присоединения в реакциях фурана и его производных наблюдаются часто, например при галогенировании. Это свидетельствует о весьма низкой энергии циклической делокализации фурановой системы.

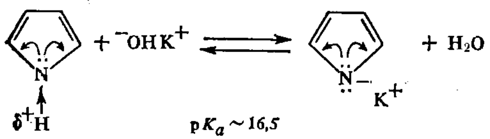
Тиофен легко галогенируется, ацилируется, сульфируется серной кислотой, нитруется ацетилнитратом.

Реакции электрофильного замещения почти исключительно осуществляются в положении 2. Это связано с энергетически более выгодным строением промежуточного иона (σ-комплекса) I, нежели II, и большей плотностью электронов в ВЗМО в положении 2:

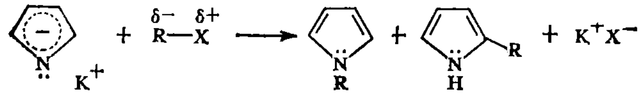


I. II

2. Специфические химические свойства. а) Пиррол и его производные. Пиррол содержит полярную связь N—H и является слабой NH-кислотой ($pK_a \approx 16{,}5$):



По кислотности пиррол сравним с этанолом. Соли пиррола получают взаимодействием пиррола со щелочами, алкоксидами или металлорганическими соединениями. Анион пиррола (пиррил-ион) является сопряженным ионом, подобен циклопентадиенид-иону и имеет несколько реакционных центров (атомы N, α- и β-C):

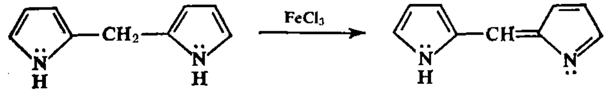


(R = алкил, ацил, X = галоген).

Соли пиррола используются для введения алкила или ацила в молекулу пиррола.

При пониженных температурах образуются преимущественно N-замещенные продукты, при повышенных — α-C-замещенные.

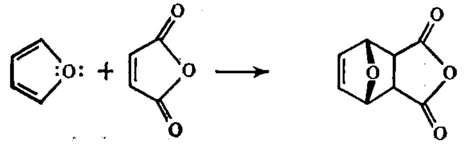
Взаимодействие с $HCOOC_2H_5$ дает пирролкарбальдегид, с $R—ONO_2$ — α-нитропиррол. Реакция пиррола с формальдегидом дает дипиррилметан, который может быть окислен в пиррометен:



дипиррилметан пиррометен

Пиррометен образуется также при конденсации пиррола с муравьиной кислотой или пиррола с пирролкарбальдегидом. Пиррометены являются промежуточными соединениями в синтезах порфиринов.

б) Фуран и его производные. Фуран во многих реакциях реагирует как 1,3-диен. Он вступает, например, в реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом:



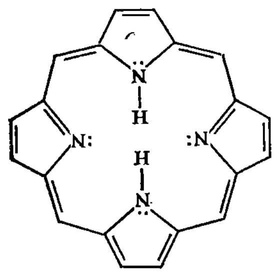
ангидрид 3,6-эндоксо-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ И ПРОИЗВОДНЫЕ

1. Пиррол и его производные. *Пиррол* — бесцветная жидкость с запахом хлороформа; кипит при 130 °C, мало растворим в воде (6%). При хранении темнеет.

Получают пиррол из фурана и аммиака над катализатором. Используют в органическом синтезе.

Пирролидинкарбоновые кислоты являются важными аминокислотами (гл. XXXIV.B.3).

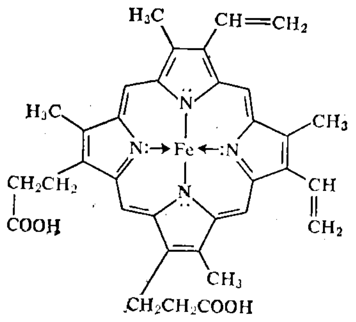


Порфин — темно-красное кристаллическое вещество. Его молекула представляет собой макроциклическую сопряженную систему, содержащую четыре пиррольных кольца. В молекуле порфина имеется два атома водорода у атомов азота, которые могут быть замещены металлом. Образуются устойчивые комплексы, в которых ион металла находится в поле действия четырех атомов азота.

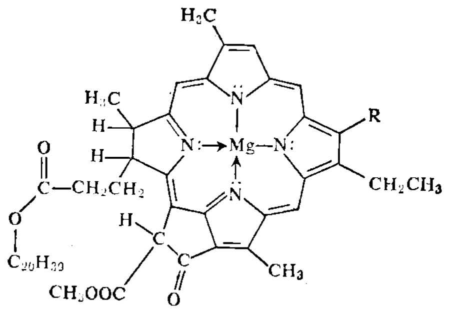
Замещенные порфины называются *порфиринами*. Они лежат в основе очень важных природных соединений.

Красное вещество крови гемоглобин, переносящий кислород из легких в каждую клетку тела, является хромопротеидом, состоящим из белка глобина и окрашенной в красный цвет небелковой части —

гема. Гем является порфирином, содержащим Fe(II). Продукт окисления гема — *гемин* содержит Fe(III). Строение гема выяснил и осуществил синтез Г. Фишер (1927):



гем



хлорофилл

(при $R{=}CH_3$ — хлорофилл *a*, при $R{=}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$ — хлорофилл *b*).

Зеленый пигмент растений *хлорофилл* содержит в частично гидрированном порфиновом цикле комплексно связанный магний. Один остаток пропионовой кислоты этерифицирован спиртом фитолом $C_{20}H_{39}OH$. Из растений выделены хлорофилл *a* (сине-черные кристаллы) и хлорофилл *b* (темно-зеленые кристаллы). Хлорофилл оптически активен. Структуру хлорофиллов установили Р. Виллштеттер, М. Штолл и Г. Фишер (1913—1938), полный синтез его был проведен Р. Вудвордом с сотр. (1956—1960).

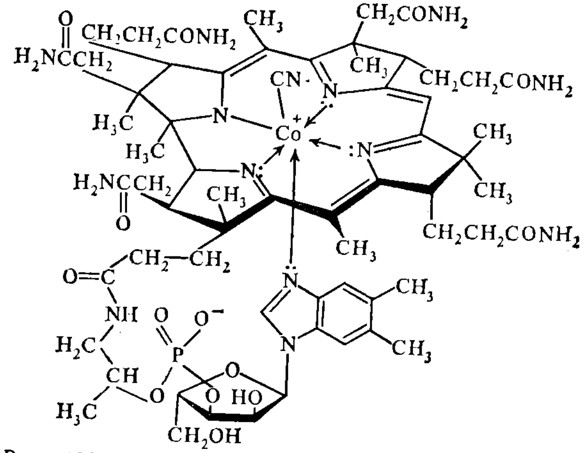


Рис. 100. Витамин B_{12}

Хлорофиллы играют исключительную роль в процессе фотосинтеза: они трансформируют световую энергию в химическую.

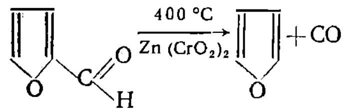
Витамин B_{12} (цианкобаламин) — темно-красное кристаллическое вещество, растворимое в воде. Вырабатывается микроорганизмами. Строение цианкобаламина установлено рентгенографически (Д. Кроуфут — Ходжкин, 1948—1956). В основе его структуры лежит макроцикл, состоящий из четырех частично гидрированных пиррольных циклов (рис. 100).

Полный синтез цианкобаламина осуществлен под руководством Р. Вудворда и А. Эшенмозера (1960—1971), что явилось одним из выдающихся достижений органического синтеза.

В промышленности витамин B_{12} получают путем бактериального биосинтеза. Витамин B_{12} является активным средством против анемии, его применяют для лечения злокачественного малокровия, заболеваний нервной системы и печени.

2. Фуран и его производные. *Фуран* — бесцветная жидкость с запахом хлороформа; т. кип. 31,3 °С. При хранении постепенно темнеет, осмоляется.

В промышленности фуран получают декарбонилированием фурфурола на цинкхромовом катализаторе:



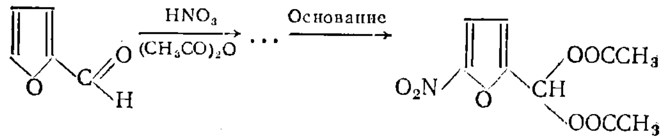
В лабораторных условиях фуран может быть получен декарбоксилированием 2-фуранкарбоновой кислоты в присутствии соединений меди.

Фуран применяют в органическом синтезе, из него получают тетрагидрофуран, пиррол, пирролидин, диальдегиды малеиновой и янтарной кислот.

Фурфурол — бесцветная или слегка желтоватая жидкость с приятным запахом свежеиспеченного ржаного хлеба; т. кип. 162 °С, умеренно растворим в воде (9%).

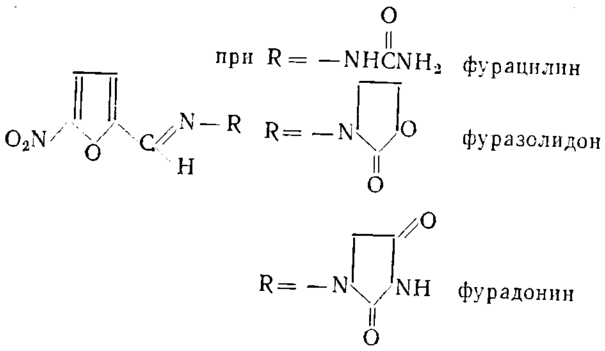
Фурфурол получают из растительных продуктов, содержащих полисахариды пентозаны, при обработке их кислотой.

Для фурфурола характерны все альдегидные реакции бензальдегида, а также реакции фуранового цикла. Это делает его очень важным исходным продуктом для органического синтеза. Окислением фурфурола в паро-газовой фазе над катализатором получают малеиновый ангидрид. Декарбонилирование фурфурола дает фуран. Нитрование ацетилнитратом приводит к 5-нитрофурфуролдиацетату:



5-Нитрофурфуролдиацетат (ацилаль нитрофурфурола) является исходным веществом для синтеза производных 5-нитрофурфурола, которые находят применение в медицине и ветеринарии как

сильные бактерициды:

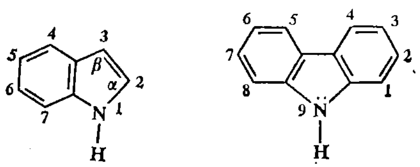


3. Тиофен. Тиофен представляет собой бесцветную жидкость, по запаху напоминающую бензол; т. кип. 84,1 °С, в воде не растворяется.

Получают тиофен из каменноугольной смолы или синтезируют из бутана и серы (или H_2S), пропуская их над специальными катализаторами. Используют тиофен в органическом синтезе.

Б. ИНДОЛ И КАРБАЗОЛ

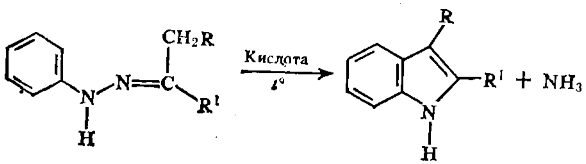
Индол и карбазол являются бензологами пиррола. Нумерацию атомов в индоле начинают от гетероатома, в карбазоле — от углеродного атома бензольного цикла. Атомы углерода в гетероцикле индола обозначают также буквами α и β:



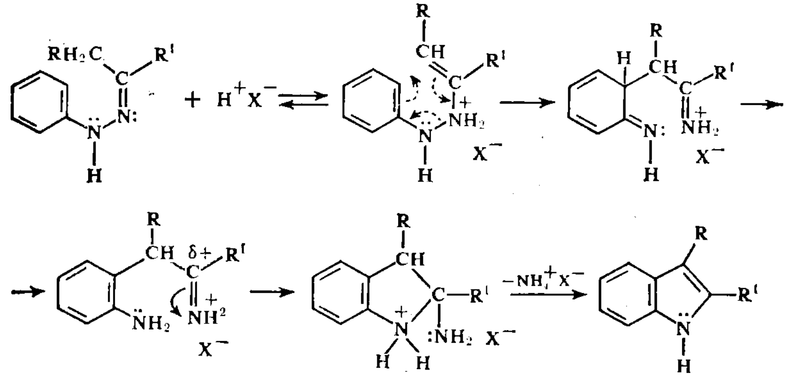
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Индол и карбазол содержатся в каменноугольной смоле, откуда их и выделяют. Кроме того, индол и его производные в небольших количествах встречаются в природных продуктах. Индол, карбазол и их производные могут быть получены также синтетически.

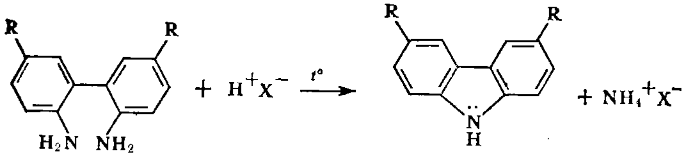
1. Синтез индола и его производных. Наиболее распространенным методом является циклизация фенилгидразонов в присутствии кислот: используют H_2SO_4, HCl, $ZnCl_2$, H_3PO_4, полифосфорную кислоту, BF_3 (Э. Фишер, 1883):



Предполагают, что в реакции Фишера в присутствии кислот происходит изомеризация гидразонов в гидразины с последующей сигматропной перегруппировкой (согласованный разрыв связи N—N и образование связи C—C) и замыканием пиррольного цикла:



2. Синтез карбазола и его производных. Исходными веществами для получения производных карбазола могут быть аминопроизводные бифенила, например *о,о'*-диаминобифенилы:

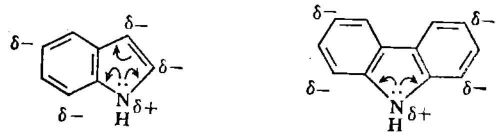


2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Индол, карбазол и их производные — бесцветные кристаллические вещества, не растворяющиеся в воде. Индол и его алкилпроизводные имеют своеобразный неприятный запах.

Индол и карбазол имеют циклическую сопряженную систему, в которой участвует гетероатом со своей неподеленной электронной парой. Если рассматривать пиррол как некоторый аналог бензола, то индол может быть аналогом нафталина, а карбазол — фенантрена. Соединения имеют «ароматический» характер.

В индоле и карбазоле проявляется электронодонорное действие атома азота, на атомах углерода наблюдается повышенная плотность электронов, особенно в положениях 3, 5 и 7 для индола и 1, 3, 6, 8 — для карбазола:



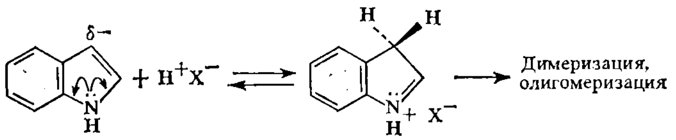
$\mu = 6{,}8 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (2,05 D)

Индол и карбазол являются электронодонорными соединениями, их энергия ионизации соответственно 7,8 и 7,6 эВ.

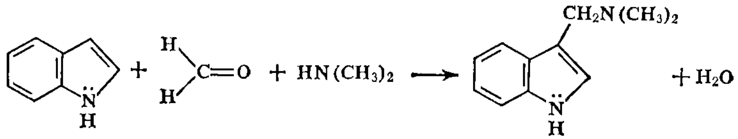
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Индол. Как электронодонорное соединение и слабое основание индол реагирует с различными электрофильными реагентами. В отличие от пиррола в индоле реакционным центром обычно является углеродный атом в положении 3, что обусловлено влиянием бензольного цикла. В то же время индол является слабой NH-кислотой и дает соли.

а) Взаимодействие с сильными кислотами, ацидофобность. Кислоты протонируют индол в положении 3, тем самым нарушается сопряженная система одного цикла, появляется активная двойная связь $C{=}N^+$, что ведет к дальнейшим превращениям (димеризация, олигомеризация):

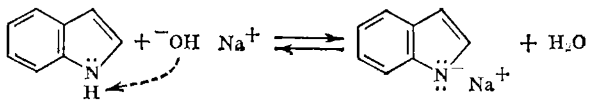


б) Взаимодействие с различными электрофильными реагентами. Ввиду выраженных электронодонорных свойств и ацидофобности индола реакции с сильными электрофилами обычно ведут к продуктам окисления и олигомеризации. С более мягкими электрофилами осуществляется замещение в положении 3. Если это место занято, атакующая группа вступает в положение 2. Сульфирование возможно при действии пиридинсульфотриоксида, бромирование — при действии комплекса брома с диоксаном. При действии формальдегида и вторичных аминов происходит реакция Манниха (гл. XXIX. Г. 2):

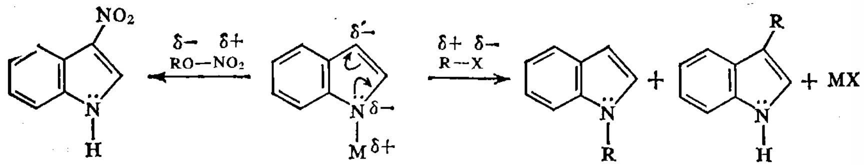


Некоторые реакции электрофильного замещения (нитрование, нитрозирование, алкилирование, ацилирование) осуществляются в мягких условиях через соли (металлические производные) индола. Окисление индола мягкими окислителями дает синий краситель индиго (см. ниже).

в) Образование и реакции солей индола. Индол является слабой NH-кислотой, по кислотности ($pK_a = 16...17$) сравним с пирролом. При действии щелочей, алкоксидов, металлорганических соединений образуются соли (металлические производные) индола:

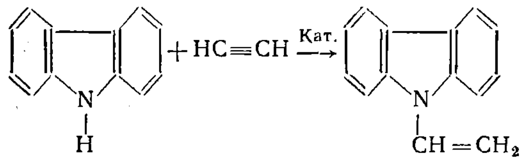


Соли индола проявляют высокую нуклеофильную реакционную способность, могут быть алкилированы, ацилированы, нитрованы алкилнитратами. Реакционными центрами могут быть атомы азота и углерода в положении 3. Соотношение продуктов N- и C-реакций определяется температурой реакции, природой металла и растворителем:



2. Карбазол. Карбазол обладает значительными электронодонорными свойствами, с электроноакцепторами (хинонами, полинитроаренами) образует окрашенные комплексы с переносом заряда.

По химическим свойствам карбазол весьма напоминает дифениламин, является очень слабым основанием и слабой NH-кислотой. При взаимодействии с ацетиленом в присутствии щелочного катализатора карбазол превращается в N-винилкарбазол:

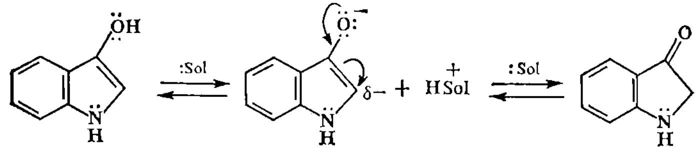


4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ И ПРОИЗВОДНЫЕ

Индол — бесцветное кристаллическое вещество с неприятным запахом; т. пл. 52 °С, т. кип. 253 °С.

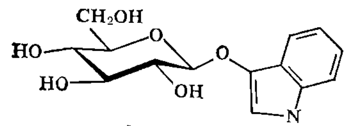
Индол используют в органическом синтезе для получения физиологически активных веществ и в парфюмерии.

Индоксил (3-гидроксииндол) — желтоватое нестойкое кристаллическое вещество с неприятным запахом; т. пл. 85 °С. В растворах проявляет способность к кето-енольной таутомерии:



В кристаллическом состоянии существует в кетоформе (3-оксоиндолин). Кислотность соединения сравнима с кислотностью фенола.

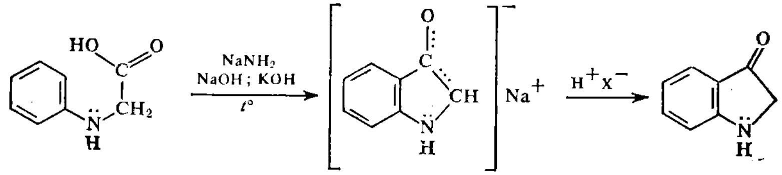
В виде гликозида *индикана*



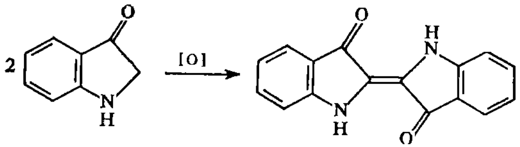
индикан

индоксил встречается в растениях рода индигофера. Ферментативным или кислотным гидролизом индикан превращается в индоксил и глюкозу.

В промышленности индоксил получают циклизацией фениламиноуксусной кислоты:

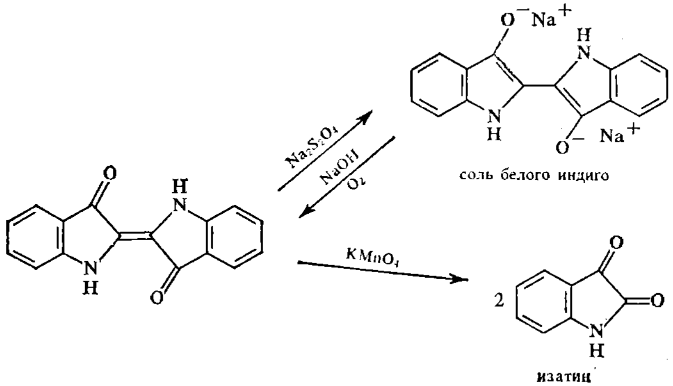


Индоксил обычно в чистом виде не выделяется. Он очень легко окисляется кислородом воздуха, особенно в щелочной среде. Продуктом окисления является синий краситель индиго:



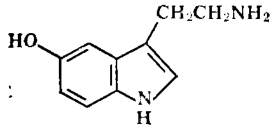
Индиго (индиготин) — темно-синее высокоплавкое и малорастворимое кристаллическое вещество. Раньше его получали из растений рода индигофера, содержащих индикан. Синтетический индиго получают из фениламиноуксусной кислоты (1898).

Индиго является кубовым красителем, т. е. он нерастворим в воде и его переводят в растворимую форму восстановлением. Этим раствором обрабатывают ткань, после чего окислением фиксируют краситель на ткани. Для восстановления обычно применяют дитионит натрия $Na_2S_2O_4$:



С сильными окислителями ($KMnO_4$) индиго окисляется до изатина (индолиндиона-2,3).

Триптофан (индолилаланин) — важная α-аминокислота (гл. XXXIV. В. 3).

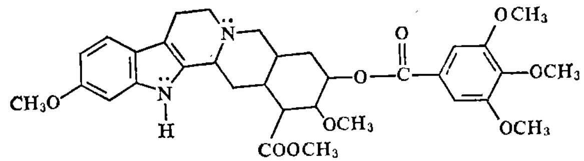


Серотонин (3-аминоэтил-5-гидроксииндол) — биогенный амин (см. гл. XXIII. А. 4) ряда индола. Он обладает высокой биологической активностью, участвует в процессе передачи нервных импульсов в центральной нервной системе. В организме образуется из триптофана.

Индольные алкалоиды. Алкалоидами называется группа веществ, выделяемых из растений и обладающих основными свойствами. Алкалоиды являются физиологически активными веществами, многие из них сильные яды. Обычно алкалоиды имеют очень сложную структуру, но почти всегда можно в их структуре найти какой-то гетероцикл.

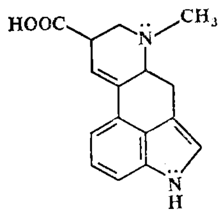
Индольная группировка входит во многие алкалоиды, например в рассмотренные ниже резерпин и лизергиновую кислоту.

Резерпин выделен из растений рода раувольфия (1952). Его строение установил и провел полный синтез Р. Вудворд (1956):



Резерпин — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 284. . .285 °C, в воде не растворяется. Сильное основание, с кислотами образует водорастворимые соли. Оптически активен, $[\alpha]_D = -118°$ ($CHCl_3$).

Резерпин применяют в медицине как средство, понижающее кровяное давление и успокаивающее (действует на центральную нервную систему).



Лизергиновая кислота входит в состав алкалоидов спорыньи. Структура установлена в 1936 г., полный синтез осуществил Р. Вудворд (1954).

Лизергиновая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 238 °C, $[\alpha]_D = +40°$, образует соли с кислотами и щелочами.

Амид лизергиновой кислоты — *эргин* — проявляет высокую физиологическую активность: сужает кровеносные сосуды, действует на гладкую мускулатуру матки, облегчает роды.

Диэтиламид лизергиновой кислоты — препарат *ЛСД-25* — сильное галлюциногенное средство.

N-Винилкарбазол — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 65 °C. Легко полимеризуется, образуя поливинилкарбазол (ПВК), который легко перерабатывается в прозрачные пленки. Эти пленки нашли применение в электрофотографии. Для этой цели в пленку ПВК вводят сильный электроноакцептор (хиноны, полинитросоединения), который с ПВК образует комплекс с переносом заряда.

Такая пленка является хорошим электроизолятором, но при интенсивном освещении ее удельное сопротивление резко уменьшается. Это связано с возбуждением комплексов с переносом заряда и генерированием носителей заряда. Явление используется для получения изображения на пленке.

Глава XXXVII

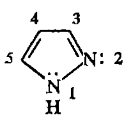
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ И БОЛЕЕ ГЕТЕРОАТОМАМИ

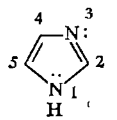
Из большого класса пятичленных гетероциклических соединений с двумя, тремя и четырьмя гетероатомами здесь рассмотрены пиразол, имидазол, соли дитиолия, оксазол, тиазол, бензтиазол, триазолы, тетразол и их производные.

А. ПИРАЗОЛ И ИМИДАЗОЛ

Называя производные пиразола и имидазола, атомы цикла нумеруют, начиная с атома азота N—H (N—R) в направлении второго атома азота по кратчайшему пути.

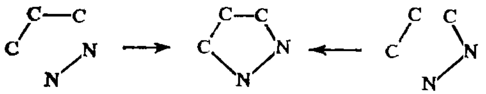
Могут существовать четыре монозамещенных пиразола (1-, 3-, 4-, 5-) и имидазола (1-, 2-, 4-, 5-), 3- и 5-замещенные пиразола и 4- и 5-замещенные имидазола образуют системы таутомерного равновесия.





1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

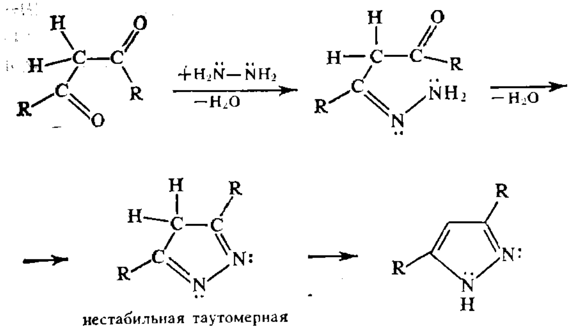
1. Пиразол и его производные. Для построения цикла пиразола или гидрированных производных (пиразолина, пиразолидина) необходимы два компонента:



В качестве компонента, поставляющего группировку C—C—C, используют α, β-ненасыщенные карбонильные соединения и β-дикарбонильные соединения, а в качестве компонента N—N — гидразин и его производные.

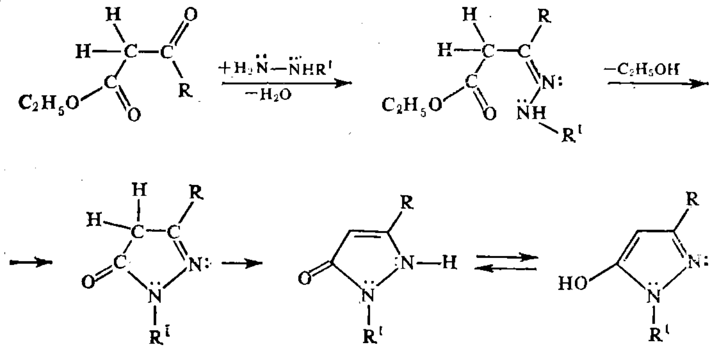
По второму варианту в синтезе участвуют алкены (алкины) и диазосоединения.

а) Синтезы с гидразином, его производными и β-дикарбонильными соединениями. Гидразины очень легко реагируют с β-дикетонами. Обычно в реакцию вступает дикетоформа:

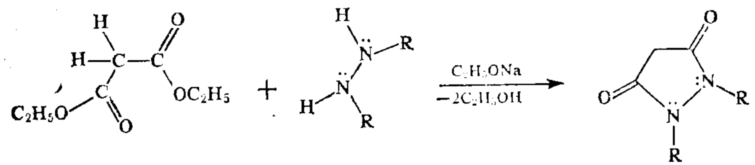


нестабильная таутомерная форма пиразола

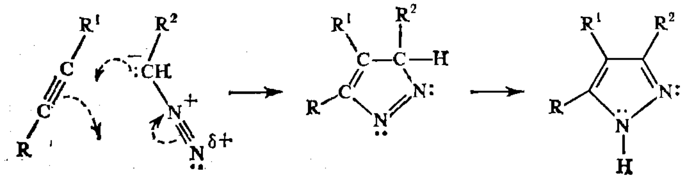
Реакция эфиров β-оксокислот с гидразинами дает пиразолоны (гидроксипиразолы):



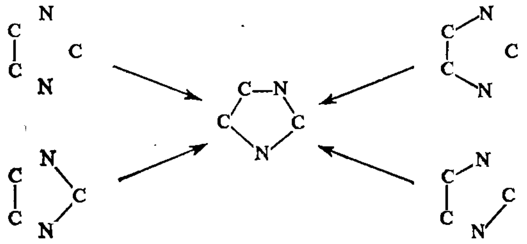
Эфиры малоновой кислоты при взаимодействии с гидразинами образуют пиразолидиндионы:



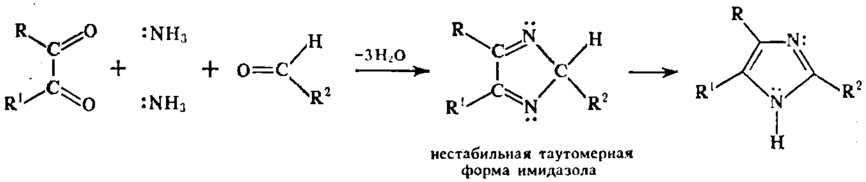
б) Синтезы с диазоалканами. Ацетилен и его производные реагируют с диазоалканами. В результате 1,3-диполярного присоединения (циклоприсоединения [2+3]) образуются пиразолы:



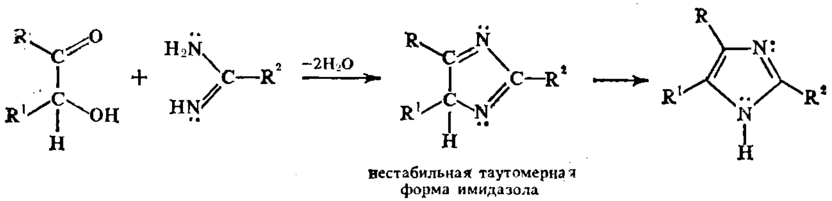
2. Имидазол и его производные. Построение цикла имидазола или его гидрированных производных (имидазолина, имидазолидина) возможно различными путями:



а) Синтезы с α-дикарбонильными соединениями, аммиаком и альдегидами:



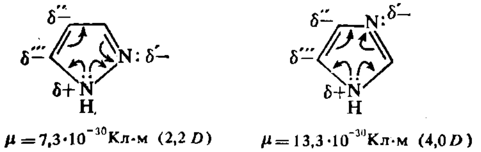
б) Синтезы с α-гидроксикарбонильными соединениями и амидинами:



2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

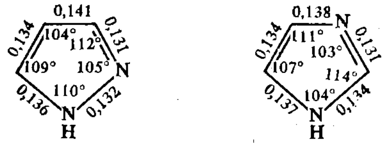
Пиразол, имидазол и их производные — бесцветные вещества, в основном кристаллические (если имеется связь N—H). Соединения, содержащие связь N—H, образуют прочные межмолекулярные водородные связи типа N—H···:N=.

Пиразольный и имидазольный циклы представляют собой сопряженные системы, в которых три π-электрона дают три атома углерода, один π-электрон — атом азота, образующий двойную связь, а неподеленную пару электронов — второй атом азота. Образуется циклическая замкнутая система из 6 π-электронов, формально соблюдается правило Хюккеля, осуществляется стабилизация системы в результате циклической делокализации π-электронов. Неподеленная пара электронов атома азота выступает в качестве электронодонора, молекулы пиразола и особенно имидазола имеют большие дипольные моменты:



По сравнению с пирролом пиразол и имидазол имеют одно принципиальное отличие: вместо одного углеродного атома они содержат более электроотрицательный атом азота, который образует двойную связь, а неподеленная пара электронов этого атома ориентирована в направлении вне цикла и в сопряжении практически не участвует (сравните с атомом азота в пиридине).

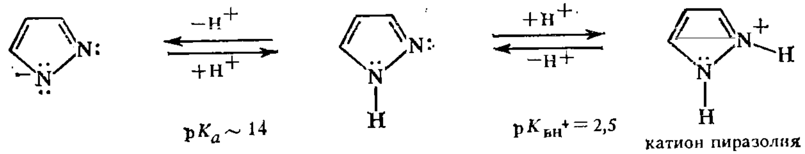
Как свидетельствует рентгеноструктурный анализ, длины связей соответствуют сопряженной системе (сравните с пирролом, гл. XXXVI.A.2):

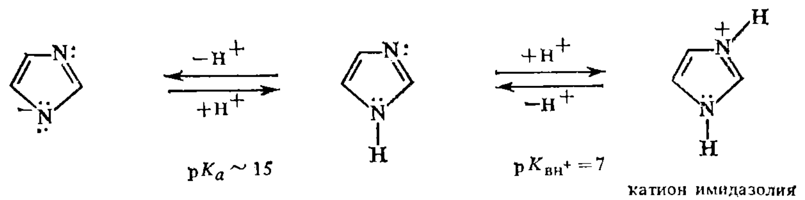


По сравнению с системой пиррола в пиразоле и имидазоле неподеленная пара электронов одного атома азота больше вовлечена в образование циклических молекулярных орбиталей. В этом, по-видимому, сказывается влияние второго атома азота, оттягивающего электроны. Поэтому пиразол и имидазол более стабильны, чем пиррол (более «ароматичны»).

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Кислотность и основность. Пиразол, имидазол и их производные являются амфотерными соединениями — слабыми NH-кислотами и средней силы основаниями:





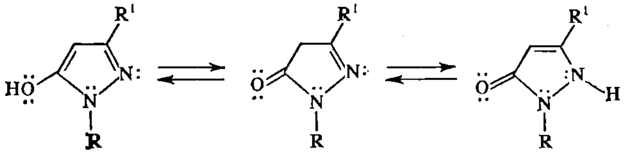
Относительно более сильным основанием является имидазол. В результате присоединения протона образуются стабильные катионы,

циклическая сопряженная система не нарушается в отличие от протонирования пиррола. Положительный заряд в одинаковой степени делокализуется по обоим атомам азота и частично делокализован в положениях 3 и 5 пиразола или в положении 2 имидазола.

2. Взаимодействие с электрофильными реагентами. Центром атаки электрофильного реагента является атом азота; в пиразоле второй, в имидазоле третий. Образующиеся катионы пиразолия и имидазолия, в свою очередь, могут подвергаться действию сильного электрофила с образованием продукта электрофильного замещения. Так может быть осуществлено нитрование, сульфирование, галогенирование. В случае пиразола образуются продукты замещения в положении 4, в случае имидазола — в положениях 4 или 5. Ацилирование и алкилирование обычно дают продукты N-замещения.

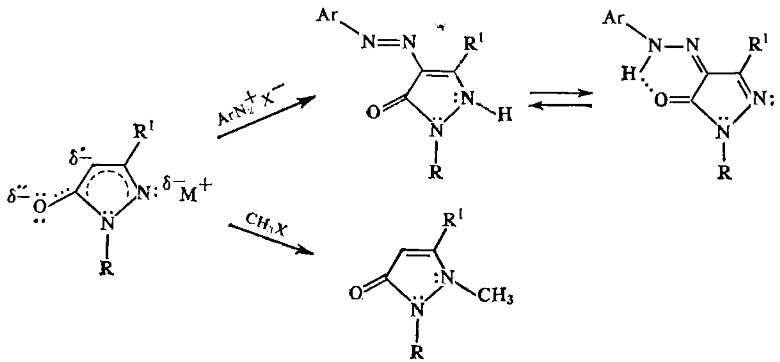
Во взаимодействие со слабыми электрофильными реагентами легко вступают металлические производные (соли) пиразола и имидазола, подобно солям пиррола и индола.

3. Особенности реакционной способности пиразолонов. Пиразолоны (гидроксипиразолы) являются слабыми основаниями и в то же время обладают свойствами кислот. Они представляют собой таутомерные системы. Наиболее важными являются пиразолоны-5, возможные таутомерные формы которых изображены ниже:



I II III

В кристаллическом состоянии наиболее устойчива форма III. Таутомерные превращения и многие реакции пиразолонов осуществляются через сопряженный анион, который имеет три реакционных центра (O, C, N). Например, азосочетание проходит по атому углерода, алкилирование — по атому азота:



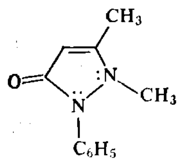
Пиразолоны по своей реакционной способности во многом подобны циклическим β-дикетонам.

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ И ПРОИЗВОДНЫЕ

1. Пиразол и его производные. *Пиразол* — бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом пиридина; т. пл. 70 °C, т. кип. 187 °C, растворим в воде.

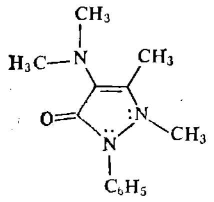
Получают его окислением 3,5-диметилпиразола до 3,5-пиразолдикарбоновой кислоты и декарбоксилированием последней.

Используют пиразол в органическом синтезе.



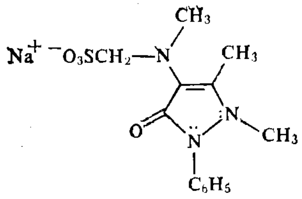
антипирин

Антипирин (1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 114 °C. Это важное исходное вещество для получения лекарственных веществ. Его используют также в аналитической химии, так как оно образует нерастворимые комплексы с некоторыми ионами металлов.



амидопирин

Амидопирин (пирамидон, 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолон-5) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 107—109 °C. Его получают из антипирина. Амидопирин применяют в медицине в качестве болеутоляющего и жаропонижающего средства.



анальгин

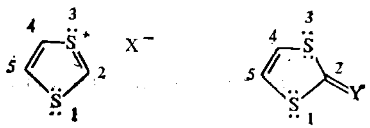
Анальгин — бесцветное водорастворимое кристаллическое вещество. Его получают из антипирина. Применяют как болеутоляющее, жаропонижающее и противовоспалительное средство.

2. Имидазол и его производные. *Имидазол* — бесцветное кристаллическое вещество; т. пл. 90 °C, т. кип. 256 °C, растворимо в воде. Получают имидазол из глиоксаля, аммиака и формальдегида. Применяют в органическом синтезе.

Гистидин (имидазолилаланин) — важная α-аминокислота (гл. XXXIV.B.3).

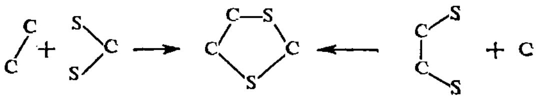
Б. СОЛИ 1,3-ДИТИОЛИЯ И ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-ДИТИОЛА

Соли 1,3-дитиолия являются аналогами имидазола, содержащими вместо атомов азота атомы серы:

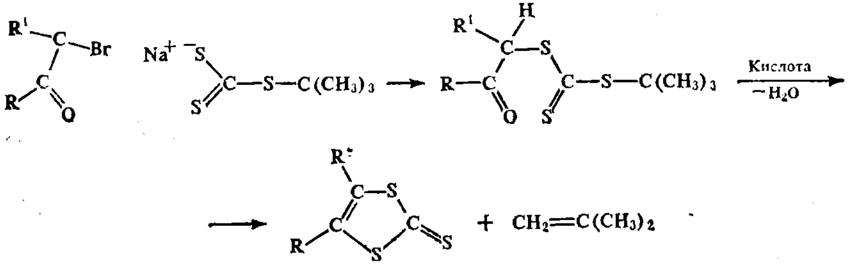


1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

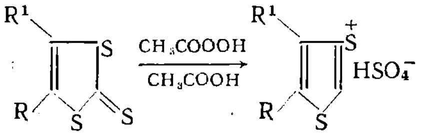
Построение цикла 1,3-дитиола или 1,3-дитиолана возможно различными путями:



При взаимодействии α-галогенкарбонильных соединений с производными тритиоугольной кислоты образуются соединения, циклизация которых дает 1,3-дитиолтионы-2:



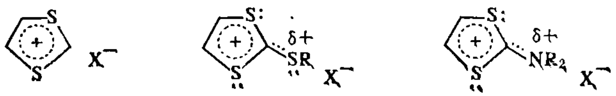
Окислением 1,3-дитиолтионов-2 перуксусной кислотой или пероксидом водорода получают 1,3-дитиолиевые соли:



2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ВАЖНЕЙШИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

1,3-Дитиолтионы-2 — кристаллические вещества желтого цвета, другие производные дитиола и соли дитиолия — бесцветные вещества.

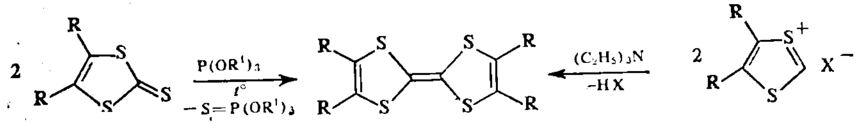
π-Электронная система катиона 1,3-дитиолия формально аналогична системе катиона имидазолия, т. е. образуется замкнутая 6π-электронная система и возможна циклическая делокализация:



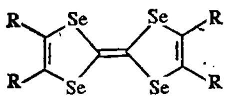
Это вызывает некоторую стабилизацию таких своеобразных систем с двумя атомами серы в пятичленном цикле. Однако 1,3-дитиолиевые соли весьма нестабильны и проявляют высокую реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам (место

атаки — атом углерода в положении 2). Стабилизирующе влияют электронодонорные заместители в положении 2, например алкилтио- и особенно диалкиламиногруппы.

1,3-Дитиолтионы-2 и 1,3-дитиолиевые соли главным образом используются для синтеза своеобразной системы — *тетратиафульвалена* (2,2′-би-1,3-дитиолилидена). Это достигается димеризацией дитиолтионов в присутствии фосфитов или димеризацией дитиолиевых солей в присутствии триэтиламина:

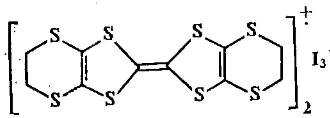


Тетратиафульвалены являются сильнейшими электронодонорами (ЭИ=6,3. . .6,8 эВ) и при действии окислителей образуют устойчивые катион-радикальные соли. Тетратиафульвален с сильнейшим электроноакцептором тетрацианохинодиметаном (гл. XXXIII.К.4) образует ион-радикальную соль, которая в кристаллическом состоянии обладает высокой электропроводностью, подобной металлам. Эта ион-радикальная соль была первым представителем класса «органических металлов» (1972), которые вызывают огромный интерес в физике твердого тела. К «органическим металлам» принадлежат также катион-радикальные соли тетратиафульваленов (ТТФ), содержащие в кристалле также молекулы неокисленного ТТФ, обычно типа $(ТТФ)_2^{+}X^-$, где X = BF_4, ClO_4, PF_6, ReO_4 и др. Плоские молекулы ТТФ и его катион-радикала в кристалле располагаются одна над другой и образуют стопки. Наивысшая проводимость наблюдается в направлении оси стопки.



Более выраженными свойствами «органических металлов» обладают катион-радикальные соли тетраселенафульвалена.

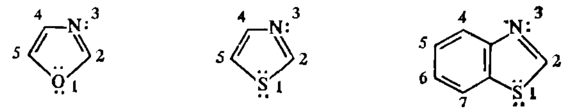
Среди катион-радикальных солей тетраселенафульвалена, а также тетратиафульвалена найдены такие, кристаллы которых при температурах ниже 8,5 °К становятся сверхпроводниками (1979—1983), например иодид бис-этилендитиотетратиафульвалена:



В. ОКСАЗОЛ, ТИАЗОЛ И БЕНЗТИАЗОЛ

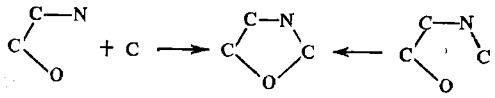
Оксазол и тиазол являются аналогами фурана и тиофена, содержащими вместо атома углерода в положении 3 атом азота. В то же время они напоминают имидазол, только вместо группы NH со-

держат атомы O или S:

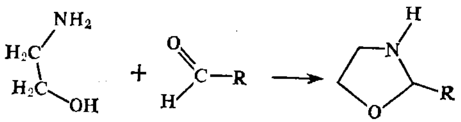


1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

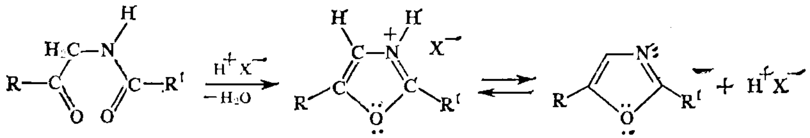
1. Получение оксазола и его производных. Построение циклов оксазола, оксазолина и оксазолидина возможно из гидроксиамино-соединений, а также из α-аминокарбонильных соединений:



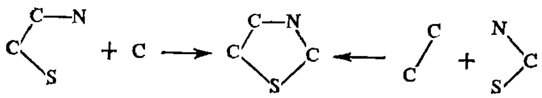
Оксазолидины образуются при взаимодействии альдегидов и этаноламина:



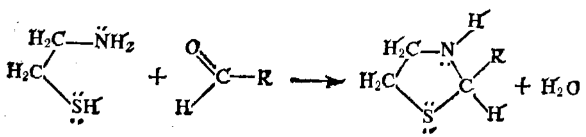
Циклизация α-ациламинокарбонильных соединений в присутствии кислот дает оксазолы:



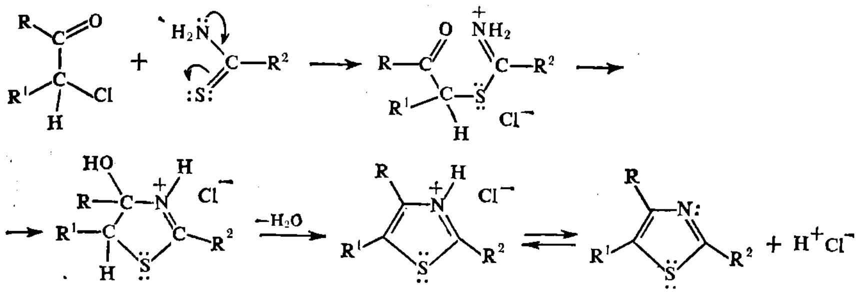
2. Получение тиазола и его производных. Построение системы тиазола, тиазолина, тиазолидина возможно из аминотиолов, а также из тиоамидов:



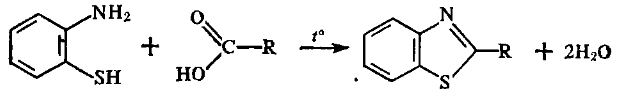
Тиазолидины образуются из 2-аминотиолов и альдегидов:

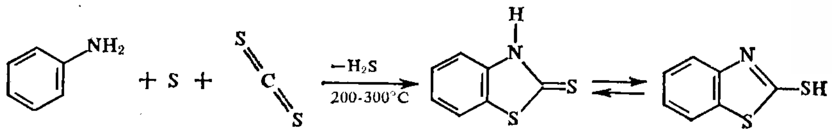


α-Галогенкарбонильные соединения реагируют с тиоамидами и дают тиазолы (А. Ганч, 1888):



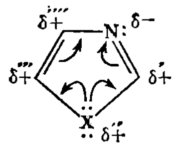
3. Получение бензтиазола и его производных. Их получают из *о*-аминотиофенола и карбоновых кислот или из анилина, сероуглерода и серы:

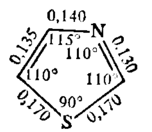




2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ВАЖНЕЙШИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Оксазолы и тиазолы представляют собой бесцветные вещества, растворимые в воде. Подобно фурану, тиофену, имидазолу, в молекулах оксазола и тиазола образуется циклическая замкнутая сопряженная система, содержащая 6π-электронов. Возможна стабилизация сопряженной системы в результате циклической делокализации π-электронов (системы «ароматичны»):

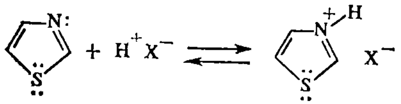




В результате электроноottягивающего действия атома азота остальные атомы цикла несут некоторые положительные заряды. Длина связей свидетельствует, что имеет место некоторое выравнивание связей, характерное для сопряженных систем.

Энергия циклической делокализации для оксазола меньше, чем для тиазола (сравните с фураном и тиофеном).

Оксазолы и тиазолы являются слабыми основаниями, с кислотами они образуют соли оксазолия и тиазолия:



pK_{BH^+} (H_2O) = 2,5

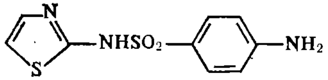
При нагревании с кислотами соли оксазолия расщепляются.

Алкилирование проходит по атому азота с образованием солей N-алкилоксазолия и N-алкилтиазолия.

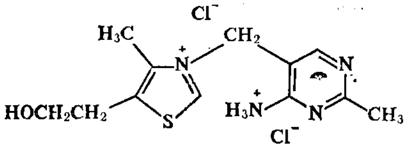
Тиазол — бесцветная жидкость с запахом пиридина; т. кип. 117 °С. Его получают из хлорацетальдегида и тиоформамида.

Тиазол используют в органическом синтезе. Важны некоторые производные тиазола, обладающие биологической активностью (лекарственные вещества, витамины, антибиотики).

Норсульфазол — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 198. . .200 °С. Получают из 2-аминотиазола. Это эффективный сульфаниламидный препарат, применяющийся как антимикробное средство при инфекционных заболеваниях.

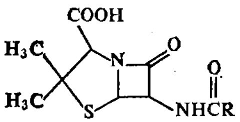


Витамин B_1 (тиамин) — бесцветное, растворимое в воде кристаллическое вещество. В качестве простетической группы он входит в состав некоторых ферментов, способствующих процессам декарбоксилирования. Тиамин синтезируется в растениях и в некоторых микроорганизмах.

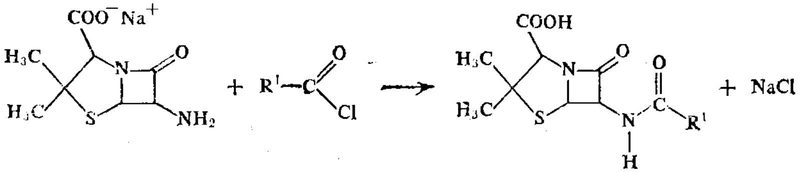


В настоящее время тиамин получают синтетическим путем.

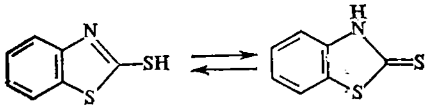
Пенициллины — антибиотики, эффективно действующие на различные микроорганизмы. В основе структуры пенициллинов лежат конденсированные циклы тиазолидина и β-лактама.



Пенициллины образуются в результате жизненных процессов некоторых микроорганизмов (плесневых грибков). Известно несколько природных пенициллинов, которые получаются биосинтетическим путем, например бензилпенициллин ($R = C_6H_5CH_2$), феноксиметилпенициллин ($R = C_6H_5OCH_2$) и др., а также полусинтетические пенициллины, которые получают из соли аминопенициллановой кислоты и ацилхлоридов:



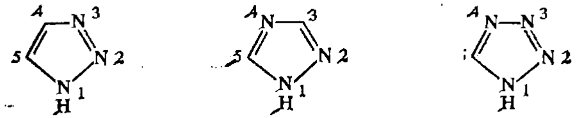
2-Меркаптобензтиазол (каптакс) — кристаллическое вещество желтого цвета; т. пл. 179 °С. Таутомерное вещество, более стабильной таутомерной формой является бензтиазолинтион.



В промышленности каптакс получают в крупных масштабах из анилина, сероуглерода и серы. Применяют в качестве ускорителя вулканизации каучука и для получения других ускорителей вулканизации.

Г. ТРИАЗОЛЫ И ТЕТРАЗОЛ

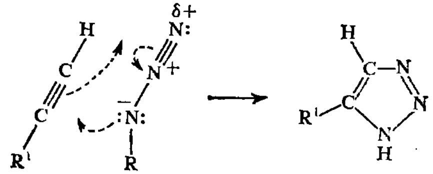
Пятичленные гетероциклические соединения могут содержать три атома в двух различных положениях (1,2,3- и 1,2,4-), а также четыре атома азота:



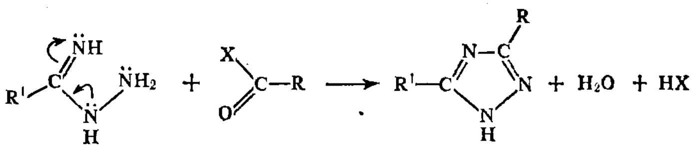
1,2,3-триазол 1,2,4-триазол тетразол

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. 1,2,3-Триазолы получают реакцией 1,3-диполярного присоединения (циклоприсоединения [2+3]) между производными ацетилена и азидами или HN_3:

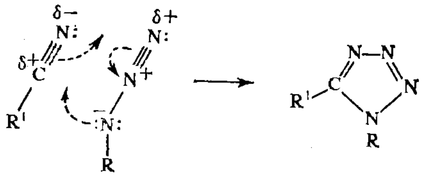


2. 1,2,4-Триазолы синтезируют из гидразидов имидокислот и производных карбоновых кислот:



3. Тетразолы образуются в реакции 1,3-диполярного присоединения (циклоприсоединения [2+3]) между нитрилами (или HCN)

и азидами (или HN_3):



2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

Триазолы, тетразол и их производные являются бесцветными кристаллическими соединениями, растворимыми в воде.

Эти соединения стабилизированы в результате циклической делокализации 6π-электронов. В этом они подобны пиразолу и имидазолу, но вследствие замены еще одного или двух углеродных атомов на азот их электронодонорные свойства уменьшаются.

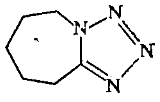
Триазолы и тетразол являются слабыми основаниями и слабыми NH-кислотами. Основность уменьшается в ряду 1,2,4-триазол ($pK_{BH^+}=2{,}3$), 1,2,3-триазол ($pK_{BH^+}=1{,}2$), тетразол. В таком же ряду увеличивается NH-кислотность: 1,2,4-триазол, 1,2,3-триазол ($pK_a=9{,}4$); тетразол ($pK_a=4{,}9$).

При взаимодействии с электрофильными реагентами можно получить продукты N-замещения (алкилирование, ацилирование). Известны реакции у атома азота через металлические производные (соли).

1,2,3-Триазол — бесцветное кристаллическое вещество; т. пл. 23 °С, т. кип. 203 °С. Получают нагреванием 1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты. Используют в органическом синтезе.

1,2,4-Триазол — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 120 °С и т. кип. 260 °С. Используют в органическом синтезе.

Тетразол — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 156 °С, легко возгоняется. Получают из HCN и HN_3.



коразол

Некоторые производные тетразола используют как взрывчатые вещества и лекарственные средства. Например, препарат *коразол* стимулирует деятельность центральной нервной системы.

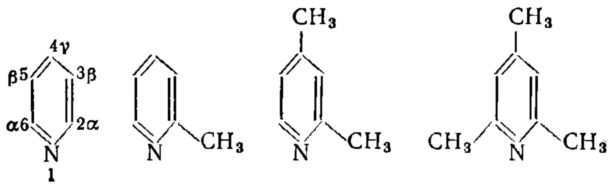
Глава XXXVIII

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Шестичленные гетероциклические соединения можно рассматривать как бензол, в котором один атом углерода замещен на гетероатом (N, O, S). В этой главе рассмотрены пиридин, пирилиевые соли, некоторые их производные и бензологи (хинолин, изохинолин).

А. ПИРИДИН

Образуя названия производных пиридина, используют нумерацию атомов цикла и обозначения греческими буквами α, β и γ. Некоторые простые производные имеют тривиальные названия:



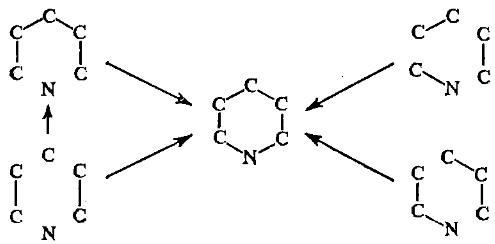
α-пиколин; 2,4-диметилпиридин (2,4-лутидин); 2,4,6-триметилпиридин (2,4,6-коллидин)

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

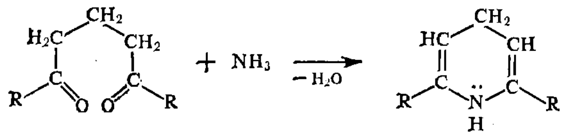
1. Получение из природных продуктов. Пиридин и его алкилпродукты содержатся в продуктах сухой перегонки каменного угля — в каменноугольной смоле и подсмольных водах, откуда их получают в промышленности. Пиридин содержится также в продуктах сухой перегонки костей.

Система пиридина входит в состав многих природных продуктов — витаминов и алкалоидов.

2. Синтетические методы. Построение системы пиридина, дигидропиридинов возможно по нескольким схемам:

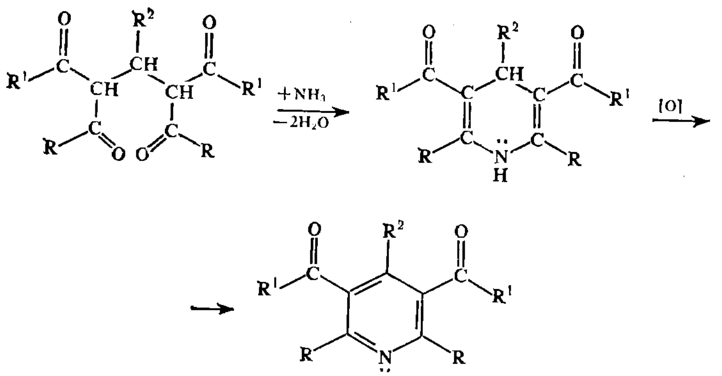


δ-Дикарбонильные соединения легко циклизуются в 1,4-дигидропиридины:



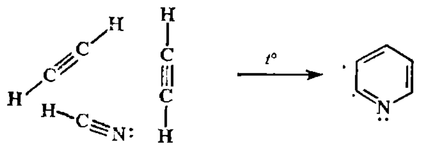
Синтез Ганча (1882) заключается во взаимодействии β-дикарбонильного соединения, альдегида и аммиака, в результате чего образуются производные 1,4-дигидропиридина. β-Дикарбонильные соединения в реакции с альдегидами образуют продукты конденсации (гл. XXVIII.Б.3, гл. XXXIV.Д.2), которые содержат структурный элемент δ-дикарбонильного соединения. Взаимодей-

ствием с аммиаком замыкается цикл дигидропиридина:



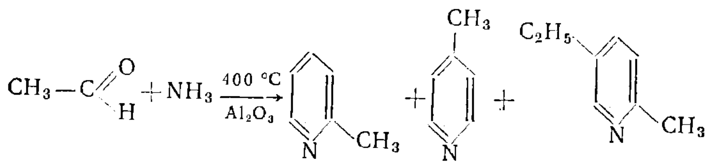
Окисление производного дигидропиридина дает соответствующий замещенный пиридин. Если в реакции использован эфир β-кетокислоты ($R^1 = OC_2H_5$), гидролизом продукта можно получить пиридиндикарбоновые кислоты, декарбоксилирование которых дает 2,4,6-замещенные пиридины.

Циклизация ацетилена и HCN происходит обычно при высоких температурах:



Реакция подобна получению бензола и его производных из ацетилена или замещенных ацетиленов (гл. IV.4.2). Получение пиридина таким путем представляет только теоретический интерес. Более перспективными могут быть циклизации такого типа в присутствии катализаторов — комплексов переходных металлов.

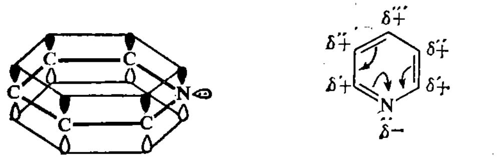
Циклизация альдегидов и аммиака в присутствии катализатора при нагревании обычно дает смесь различных алкилпиридинов, например:



В этом процессе происходит альдольная конденсация, образование иминов, дегидратация и дегидрирование.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

1. Сопряжение, полярность, энергии ионизации. Циклическая сопряженная система, состоящая из 6π-электронов, подобна бензольной системе, за исключением того, что один атом углерода замещен атомом азота в состоянии sp^2-гибридизации. Неподеленная электронная пара атома азота ввиду своего пространственного расположения в сопряжении практически не участвует:

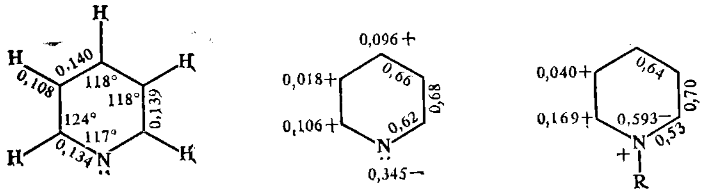


$\mu = 7{,}3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (2,2 D)

Вследствие электроноакцепторного действия атома азота молекула пиридина является полярной и все атомы углерода приобрели некоторые положительные заряды.

Электронодонорные свойства пиридина по сравнению с бензолом уменьшены. Отрыв электрона возможен от неподеленной пары электронов атома азота (ЭИ=9,6 эВ) и от высшей занятой молекулярной орбитали сопряженной системы (ЭИ=9,75 эВ). Из этого обстоятельства вытекает, что электрофильные реагенты вначале будут атаковать атом азота.

2. Геометрия молекул, МО расчеты. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что длина связей С—С в пиридине такая же, как в бензоле:



Расчеты МО в приближении Хюккеля показывают, что атомы углерода системы пиридина действительно приобрели некоторые положительные заряды (на схемах приведены эффективные заряды и порядки π-связей). Если к атому азота присоединился электрофильный реагент, эффективные положительные заряды значительно возрастают. Наибольшие эффекты наблюдаются в α- и γ-положениях.

Система пиридина характеризуется значительной энергией циклической делокализации (0,99β — 1,03β), сравнимой с энергией циклической делокализации бензола. Это свидетельствует о большой стабильности («ароматичности») циклической системы пиридина.

3. Спектры поглощения. В ультрафиолетовой части спектра для пиридина характерны два максимума поглощения (раствор в гексане): 251 нм (ε=2000) и 270 нм (ε=450). Второй максимум связан с возбуждением неподеленной электронной пары (n→π*-переход).

В водном растворе оба максимума сливаются в один при 257 нм ($\varepsilon=2750$).

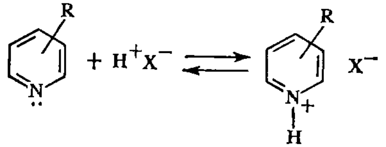
Катион пиридиния поглощает при 256 нм ($\varepsilon=5250$).

В ПМР спектрах сигналы протонов пиридина, как и в случае бензола, наблюдаются в слабых полях: α-протоны при 8,29 м. д., β-протоны при 6,77 м. д., γ-протоны при 7,15 м. д. (неразбавленная жидкость).

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

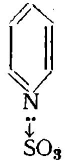
Для пиридина и его производных характерны реакции с электрофильными реагентами у атома азота и в положении 3, и с нуклеофильными реагентами в положениях 2 и 4, что следует из распределения электронной плотности. Специфическими реакциями обладают N-оксиды пиридинов, катионы N-замещенного пиридиния и α-метилпиридины. Известны реакции восстановления (гидрирования).

1. Основность. Пиридин и его производные являются основаниями, с кислотами они образуют соли пиридиния. Основность пиридина сравнима с основностью анилина ($pK_{BH^+}=4,60$):

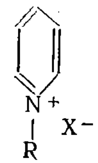


R	H	α-CH_3	γ-CH_3
pK_{BH^+} (H_2O)	5,23	5,97	6,02

2. Взаимодействие с электрофильными реагентами. Электрофильные реагенты присоединяются к неподеленной электронной паре атома азота. Такие продукты присоединения в некоторых случаях могут быть изолированы в кристаллическом состоянии. Легко осуществляется алкилирование:

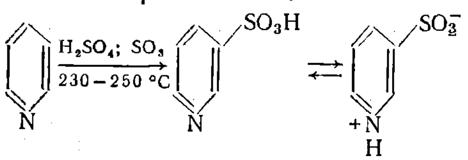


пиридинсульфотриоксид



соли N-алкилпиридиния

Электрофильное замещение в цикле пиридина происходит только в жестких условиях (230. . .300 °С). Заместитель вступает только в β-положение:

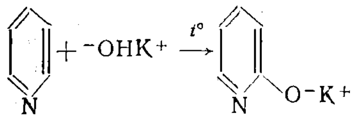


β-пиридинсульфоновая кислота

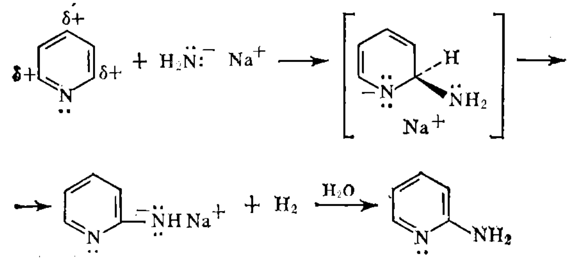
Можно также нитровать и бромировать в положение β. Осуществить прямое электрофильное замещение в положения α и γ не удается. Это достигается при использовании N-оксида пиридина.

3. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Пиридин и его производные реагируют только с сильными нуклеофильными реагентами.

Щ е л о ч и реагируют с пиридином только при температуре около 400 °С. Образуются соли α-пиридонов (α-гидроксипиридинов):

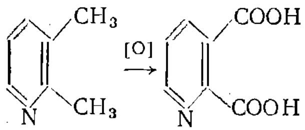


А м и д н а т р и я реагирует с пиридином при 130 °С, в реакции образуется α-аминопиридин (с небольшой примесью γ-аминопиридина) (А. Е. Чичибабин, 1914):

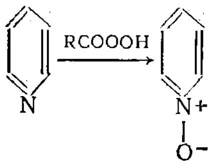


На первой ступени реакции образуется натриевая соль α-аминопиридина и выделяется водород.

4. Реакции окисления. Цикл пиридина устойчив к действию окислителей. Алкилпиридины легко окисляются до соответствующих пиридинкарбоновых кислот:

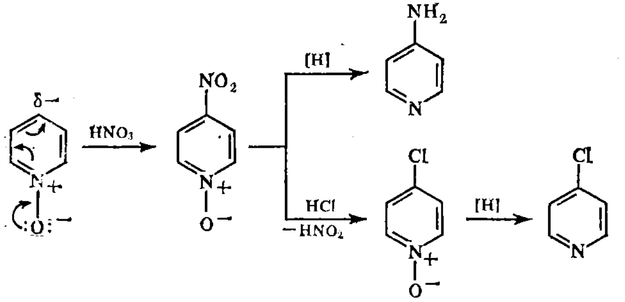


С пероксикислотами, а также пероксидом водорода окисление происходит по атому азота и образуется N-оксид пиридина:

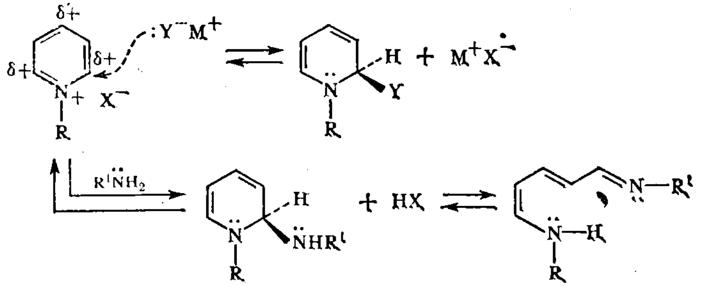


5. Реакции N-оксида пиридина. Относительно легко соединение нитруется с образованием N-оксида γ-нитропиридина. Такая ориентация замещения объясняется некоторым электронодонор-

ным эффектом неподеленной электронной пары атома кислорода. Эту реакцию используют для получения γ-замещенных пиридина:

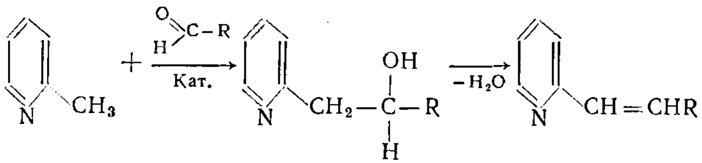


6. Реакции катионов N-алкил(арил)пиридиния. Катион пиридиния весьма легко взаимодействует с нуклеофильными реагентами, при этом могут образоваться продукты присоединения или размыкания цикла:

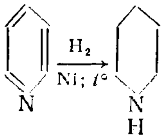


7. Реакции α-метилпиридинов. Метильная группа в α- и γ-положениях обладает подвижными атомами водорода. Реакционная способность метильной группы в α-пиколине сравнима с реакционной способностью метилкетонов.

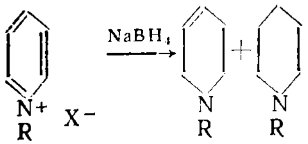
В присутствии оснований или, в отдельных случаях, кислых катализаторов ($ZnCl_2$, полифосфорная кислота) происходит конденсация с альдегидами и кетонами:



8. Гидрирование. Пиридин гидрируется трудно. Каталитическое гидрирование водородом в присутствии N: под давлением дает пиперидин:



Производные пиридиния легко гидрируются комплексными гидридами:



4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ И ПРОИЗВОДНЫЕ

Пиридин — бесцветная жидкость с неприятным («пиридиновым») запахом; кипит при 115,6 °С, растворяется в воде, ядовит.

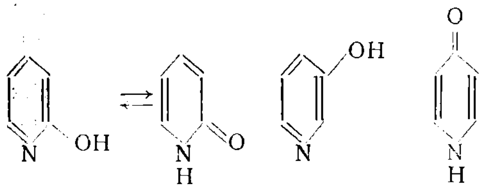
Получают пиридин при коксовании каменного угля. Используют в качестве растворителя и исходного для органического синтеза (получения пиперидина, аминопиридина, лекарственных веществ и др.).

Пиколины — бесцветные жидкости с неприятным запахом; α-пиколин кипит при 129,5 °С, β-пиколин — при 144 °С и γ-пиколин — при 145 °С. Легко растворяются в воде.

Пиколины получают из каменноугольной смолы. Используют в органическом синтезе.

Гидроксипиридины — бесцветные водорастворимые кристаллы. Их получают из соответствующих галогенпиридинов, аминопиридинов или пиридинсульфоновых кислот, подобно получению фенолов. Используют также реакции α- или γ-пиронов (гл. XXXVIII. В.3) или прямое гидроксилирование пиридина (α-изомер).

α- и γ-Гидроксипиридины являются таутомерными соединениями и их более устойчивой (менее кислой) таутомерной формой является пиридоновая:



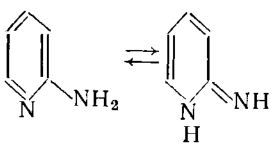
α-пиридон | β-гидроксипиридин | γ-пиридон

β-Изомер по своим свойствам более похож на фенол. Все гидроксипиридины являются бифункциональными соединениями, обладают свойствами слабых кислот и оснований, в реакции вступают как по атому азота, так и по атому кислорода, известны реакции электрофильного замещения у атомов углерода.

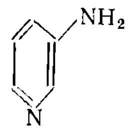
Некоторые замещенные гидроксипиридины нашли применение в медицине.

Аминопиридины — бесцветные водорастворимые кристаллические вещества. Получают прямым аминированием пиридина (α-изомер) или из нитро- и галогенпиридинов подобно ариламинам (β- и γ-изомеры).

α- и γ-Аминопиридины являются таутомерными соединениями, вторая таутомерная форма называется пиридониминной, более устойчивой является менее кислая аминоформа:



α-аминопиридин



β-аминопиридин

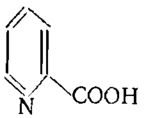


γ-аминопиридин

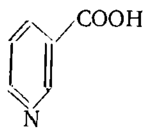
Аминопиридины обладают основными свойствами, их основность выше основности пиридина, это особенно выражено у γ-изомера [рK_{BH^+}=6,9 (α); 6(β); 9,2(γ)].

Аминопиридины используют для синтеза лекарственных веществ.

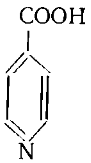
Пиридинкарбоновые кислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворяющиеся в воде. Их получают окислением производных пиридина:



пиколиновая кислота



никотиновая кислота

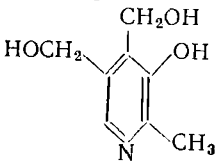


изоникотиновая кислота

Пиридинкарбоновые кислоты, будучи аминокислотами, являются амфотерными соединениями и в кристаллическом состоянии и отчасти в растворах существуют в форме внутренней соли (бетаина).

Никотиновая кислота впервые была получена при окислении алкалоида никотина. Сама кислота является провитамином, а ее амид — витамином PP. Недостаток этого витамина вызывает заболевание кожи, называемое *пеллагрой*.

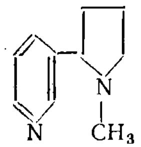
Гидразид изоникотиновой кислоты и его производные используют при лечении туберкулеза.



Пиридоксин (витамин B_6) — бесцветное легкорастворимое кристаллическое вещество. Он содержится в различных природных продуктах (дрожжах, бобах, печени).

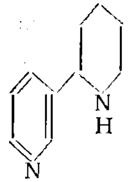
Фактически пиридоксин является только исходным для биосинтеза витамина B_6. В организме из пиридоксина образуется пиридоксал-5-фосфат, который с некоторыми белками образует пиридоксалевые ферменты, катализирующие превращения аминокислот.

Пиридиновые алкалоиды. Наиболее важными представителями этой группы соединений являются никотин, анабазин и соединения ряда тропана (атропин, кокаин).



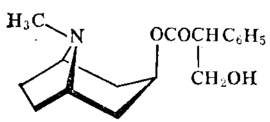
Никотин — бесцветное масло с запахом табака, кипит при 246 °C, растворяется в воде, $[\alpha]_D$= =+102° (H_2O+HCl). Главный алкалоид табака. Его получают из отходов табачной промышленности. Впервые в чистом виде получен в 1828 г., структура выяснена в 1893 г., синтез проведен в 1904 г.

Соединение очень ядовито, летальная доза для человека 40 мг. В малых дозах возбуждает центральную нервную систему, повышает кровяное давление, в больших дозах вызывает паралич нервной системы.



Никотин используют в качестве инсектицида.

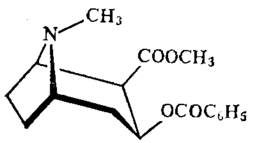
Анабазин — бесцветное масло с т. кип. 276 °C. Получен из некоторых растений Средней Азии. В небольших количествах содержится также в табачных листьях. Анабазин используют в качестве сильнодействующего инсектицида.



атропин

Атропин — алкалоид ряда тропана, содержит в молекуле конденсированные циклы пирролидина и пиперидина. Получают из некоторых растений. Это бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 115...116 °C. Действует на парасимпатическую нервную систему, вызывает расширение зрачка. Применяется в медицине.

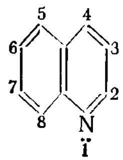
Кокаин — алкалоид, получаемый из листьев кустарника кока. Это бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 98 °C. С кислотами образует водорастворимые соли.

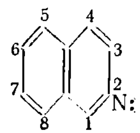


кокаин

Кокаин стимулирует и возбуждает нервную систему, вызывает эйфорию, а затем торможение нервной системы. Вызывает сильную местную анестезию. При частом применении может развиться болезненное пристрастие к нему (кокаинизм). Строение кокаина послужило моделью для синтеза многочисленных более простых местноанестезирующих средств.

Б. ХИНОЛИН И ИЗОХИНОЛИН





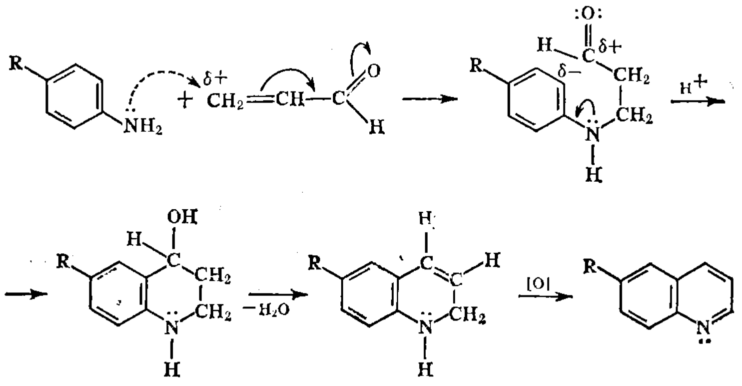
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Получение из природных продуктов. Хинолин и изохинолин получают из каменноугольной смолы. В ней содержатся также некоторые метилпроизводные хинолина. Структурные элементы хинолина и изохинолина входят в состав молекул многих алкалоидов.

2. Получение хинолина и его производных. Основным исходным веществом для синтеза хинолина служат ариламины.

а) С и н т е з С к р а у п а. Ариламины в реакции с глицерином и серной кислотой в присутствии слабых окислителей (нитробензол, As_2O_5 и др.) при нагревании образуют хинолин или его производные. Реакцию открыл З. Скрауп (1880).

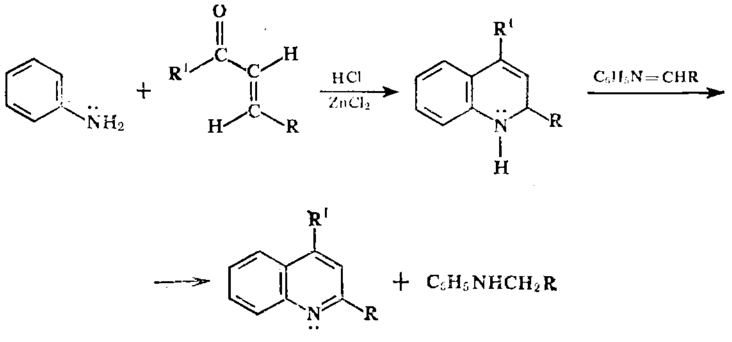
Предполагают, что в этой реакции из глицерина образуется акролеин, который взаимодействует с ариламином:



1,2-дигидрохинолины

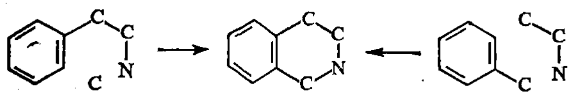
Вначале ариламин присоединяется к С=С-связи акролеина, а потом следует циклизация.

б) С и н т е з Д е б н е р а—М и л л е р а заключается в реакции ариламинов с α, β-ненасыщенными альдегидами в присутствии HCl, $ZnCl_2$ или других кислот. Обычно ненасыщенные карбонильные соединения получают непосредственно в реакционной смеси из альдегидов и кетонов путем альдольной конденсации. Механизм реакции подобен механизму реакции Скраупа. Окислителями служат альдимины $C_6H_5N{=}CHR$:

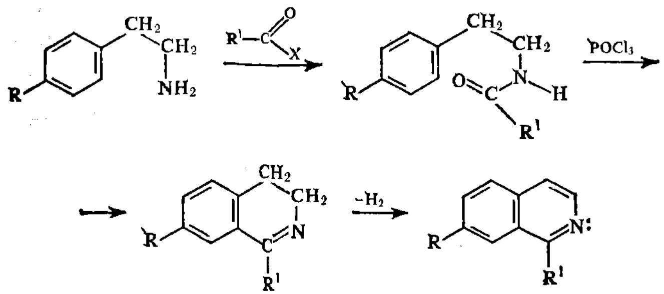


Реакцию открыли О. Дебнер и В. Миллер в 1881 г.

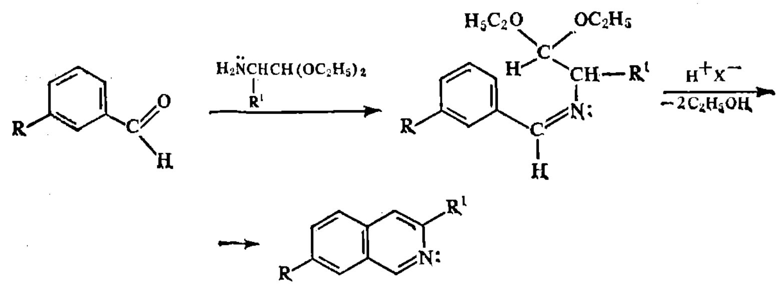
3. Получение изохинолина и его производных. В синтезе используют производные бензола и другие соответствующие компоненты:



Одним из исходных может быть 2-фенилэтиламин, который ацилируют, циклизуют и продукт циклизации дегидрируют (А. Бишлер и Б. Напиральский, 1893):



Исходными веществами могут быть также аренкарбальдегиды, которые конденсируются с ацеталями α-аминоальдегидов с последующей циклизацией продукта конденсации (Ц. Померанц и П. Фрич, 1893):

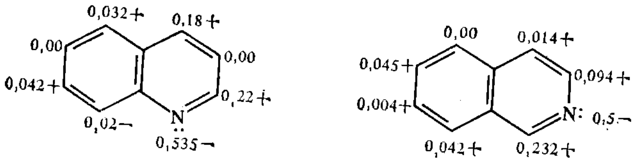


2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Хинолин, изохинолин и их простейшие алкилпроизводные являются бесцветными жидкостями или низкоплавкими кристаллическими веществами со своеобразным навязчивым запахом, в воде растворяются мало.

Хинолин и изохинолин — азааналоги нафталина, содержат сопряженную π-электронную систему из 10 π-электронов, которые находятся в циклических молекулярных орбиталях. Присутствие атома азота значительно изменяет распределение π-электронной плотности. Ниже приведены эффективные π-заряды на атомах,

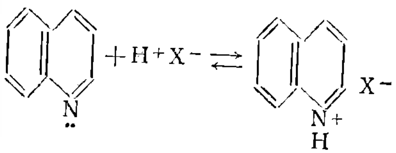
полученные методом МО в приближении Хюккеля:



Электроноottягивающее влияние азота главным образом распространяется на цикл пиридина. Углеродные атомы бензольного цикла несут меньшие положительные заряды. Распределение зарядов служит основанием для объяснения ориентации в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

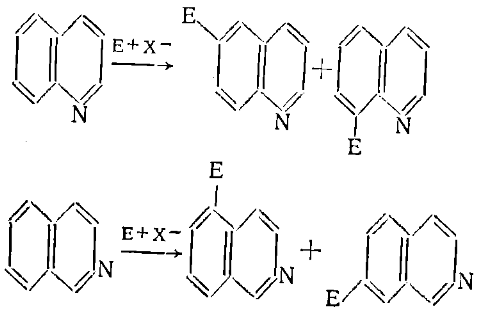
1. Основность. Хинолин и изохинолин являются слабыми основаниями, образуют соли с сильными кислотами:



Константа кислотности для иона хинолиния $pK_{BH^+} = 4{,}94$, для иона изохинолиния — 5,14.

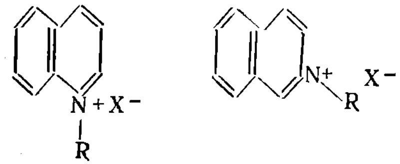
2. Взаимодействие с различными электрофильными реагентами. Центром атаки электрофильного реагента является атом азота. В результате образуется соответствующий катион, и дальнейшие реакции электрофильного замещения протекают в бензольном цикле согласно распределению электронной плотности.

Катион хинолиния обычно реагирует в положениях 6 и 8 (иногда 5), а катион изохинолиния — в положениях 5 и 7, иногда 4:

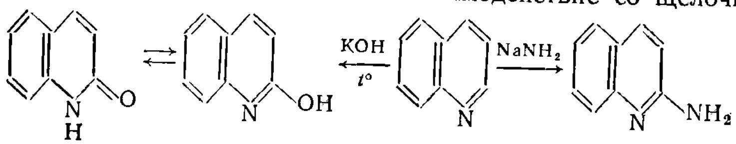


($E = SO_3H,\ NO_2$)

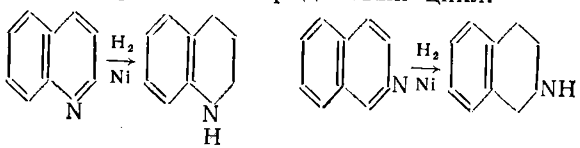
Алкилирующие реагенты легко образуют соли N-алкилхинолиния и N-алкилизохинолиния:



3. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Центром атаки нуклеофильного реагента является положение 2 в молекуле хинолина и положение 1 в молекуле изохинолина. Легко происходят реакция Чичибабина и взаимодействие со щелочью:



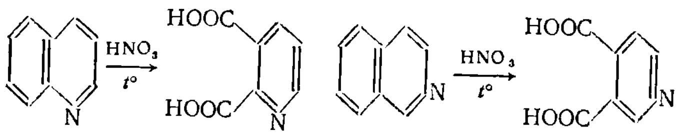
4. Гидрирование. Каталитическое гидрирование в первую очередь затрагивает пиридиновый цикл:



1,2,3,4-тетрагидрохинолин

1,2,3,4-тетрагидроизохинолин

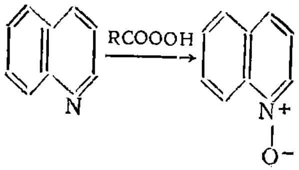
5. Окисление. Сильные окислители ($KMnO_4$, HNO_3) при нагревании окисляют хинолин и изохинолин, один цикл, обычно бензольный, разрушается и образуются пиридиндикарбоновые кислоты:



хинолиновая кислота

цинхомероновая кислота

При взаимодействии с пероксикислотами и пероксидом водорода образуются N-оксиды:



4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ И ПРОИЗВОДНЫЕ

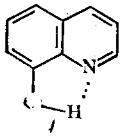
1. Хинолин и его производные. *Хинолин* — бесцветная жидкость с весьма неприятным запахом; т. кип. 237 °С.

Получают хинолин при переработке каменноугольной смолы и используют в качестве растворителя и исходного вещества для получения аналитических реагентов и лекарственных веществ.

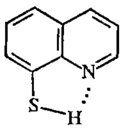
Хинальдин (2-метилхинолин) — бесцветная жидкость с запахом хинолина; т. кип. 247 °С.

Получают из каменноугольной смолы. Метильная группа хинальдина легко вступает в реакции конденсации. Используют для синтеза красителей.

Оксин (8-гидроксихинолин) — желтоватое кристаллическое вещество с т. пл. 75 °С. Получают из *о*-аминофенола в синтезе Скраупа или из 8-хинолинсульфоновой кислоты сплавлением со щелочью.

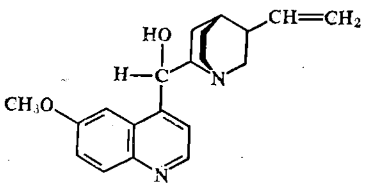


Оксин является слабой ОН-кислотой (pK_a=9,7), образует соли. С ионами многих тяжелых металлов образует соли — внутренние комплексы (хелаты), растворимые в органических растворителях. Оксин широко применяется в качестве аналитического реагента.



Тиоксин (8-хинолинтиол) — красное кристаллическое вещество (дигидрат). Получают восстановлением 8-хинолинсульфонилхлорида. С ионами многих металлов образует окрашенные внутренние комплексы, растворимые в органических растворителях.

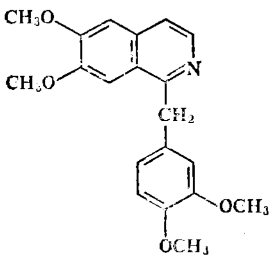
Тиоксин — важный аналитический реагент для определения следовых количеств некоторых металлов.



Хинин — алкалоид коры хинного дерева. Бесцветный порошок горького вкуса; т. пл. 177 °С, $[\alpha]_D$=—158° (в этаноле). Легко образует соли с кислотами. Строение хинина выяснено в 1908 г. (К. Рабе), полный синтез проведен в 1944 г. (Р. Вудворд, В. Дёринг).

Хинин применяется для лечения малярии. Строение хинина послужило моделью для поиска и синтеза других противомалярийных препаратов.

2. Изохинолин и его производные. *Изохинолин* — бесцветное вещество с горьковатым запахом; т. пл. 24,5 °С, т. кип. 242,5 °С.



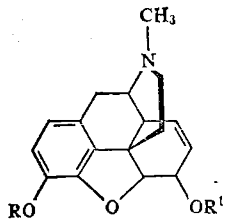
Получают из каменноугольной смолы. Используют в органическом синтезе.

Важнейшими из *изохинолиновых алкалоидов* являются алкалоиды опиума.

Папаверин — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 147 °С, образует малорастворимый в воде хлорид с т. пл. 225 °С.

Используют в медицине в качестве спазмолитического и сосудорасширяющего средства.

Морфин (R = R^1 = H) — бесцветное кристаллическое вещество; т. пл. 254 °С, $[\alpha]_D$=—130° (CH_3OH); растворяется в щелочах и кислотах.



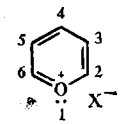
В молекулу морфина входит структурный элемент гидрированного изохинолина (цикл с атомом N и цикл с двойной связью и группой OR^1). Строение морфина установил Р. Робинсон (1925), полный синтез провел Г. Тсуды (1951—1956).

Морфин — сильнейшее болеутоляющее средство, наркотик, вызывает эйфорию. Регулярное применение ведет к привыканию, развивается болезненное пристрастие к морфину (наркомания, морфинизм). Ослабляет и парализует действие центральной нервной системы.

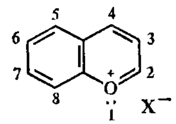
Кодеин является метилированным морфином (R = CH_3, R^1 = H). В виде солей используют в медицине в качестве болеутоляющего средства и для успокоения кашля. Имеет более слабое наркотическое действие, чем морфин.

Героин — солянокислый диацетилморфин (R = R^1 = $COCH_3$). Сильный наркотик.

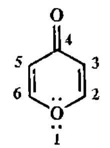
В. ПИРИЛИЕВЫЕ СОЛИ И ПИРОНЫ



соли пирилия



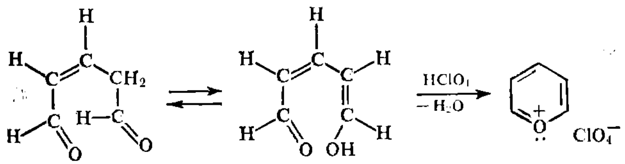
соли бензо[*b*]пирилия



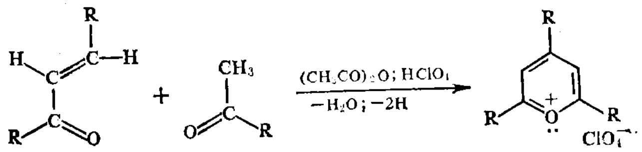
γ-пирон

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для построения пирилиевого цикла могут быть использованы ненасыщенные δ-дикарбонильные соединения:

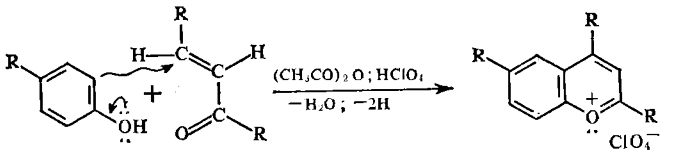


Обычно пирилиевые соли синтезируются из α,β-ненасыщенных карбонильных соединений и метилкетонов в присутствии уксусного ангидрида и сильной кислоты (обычно $HClO_4$):



Вначале происходит алкилирование кетона α,β-ненасыщенным карбонильным соединением, в результате чего образуется насыщенное δ-дикарбонильное соединение. Затем следует замыкание цикла и дегидрирование. Акцептором водорода может служить ненасыщенное карбонильное соединение.

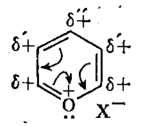
Из фенолов и α,β-ненасыщенных карбонильных соединений получают соли бензопирилия:



2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Простейшие пирилиевые соли являются бесцветными кристаллическими веществами. Соединения с электронодонорными арильными группами окрашены.

Строение катиона пирилия в большой степени подобно строению системы катиона пиридиния, здесь имеет место циклическая делокализация 6π-электронов и стабилизация системы согласно правилу Э. Хюккеля. Единственное, но существенное различие заключается в замене атома азота сильно электроотрицательным атомом кислорода в оксониевой форме. Это вызывает сильнейшую поляризацию связей и высокую реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам.



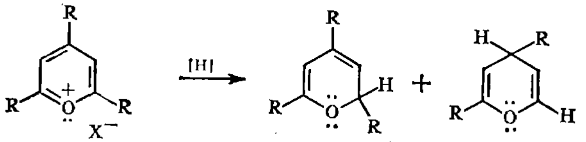
(δ>δ″>δ′)
катион пирилия

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Соли пирилия являются сильнейшими электроноакцепторами, образуют окрашенные комплексы с переносом заряда с различными электронодонорами.

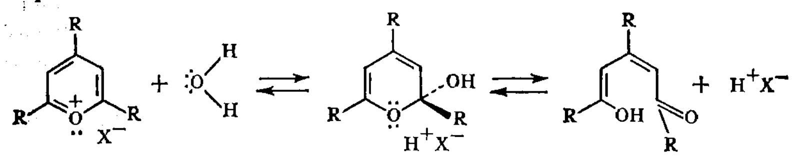
Очень характерны реакции с нуклеофильными реагентами. Обычно местом атаки является углеродный атом в положении 2, но возможны реакции также по атому 4.

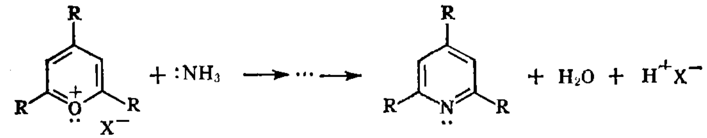
Слабые восстановители и доноры гидрид-иона превращают пирилиевые соли в α- и γ-пираны:



Нуклеофильные реагенты присоединяются в положение 2. Возможно и расщепление цикла с последующим замыканием и

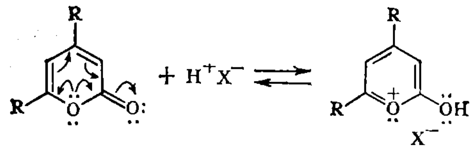
образованием другой циклической системы:



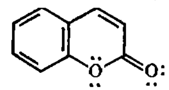


4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

α-Пироны являются сопряженным основанием солей 2-гидроксипирилия:



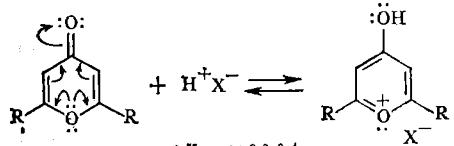
α-Пироны — соединения реакционноспособные, они являются одновременно ненасыщенными δ-лактонами и сопряженными диенами. Известны их реакции диенового синтеза, реакции полимеризации и гидролитического расщепления.



кумарин

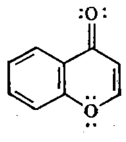
Более стабильны бензологи α-пиронов. Например, кумарин является бесцветным кристаллическим веществом с приятным запахом свежего сена.

γ-Пироны являются сопряженными основаниями солей 4-гидроксипирилия:

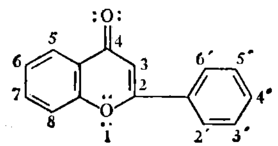


$pK_{BH^+} \approx 0{,}2\text{-}0{,}4$

γ-Пироны имеют свойства слабых оснований. При действии щелочи расщепляются, с аммиаком и аминами образуют производные пиридина — γ-пиридоны. Бензологи γ-пиронов широко распространены в природе (хромон, флавон и их производные):



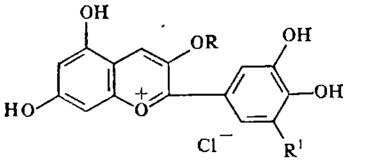
хромон



флавон

3′,4′,5,7-тетрагидрокси- и 3′,4′,3,5,7-пентагидроксипроизводные флавона — желтые пигменты цветов.

Антоцианидины — гидроксипроизводные солей 2-фенилбензо[b]пирилия являются основой пигментов цветов, ягод и овощей.



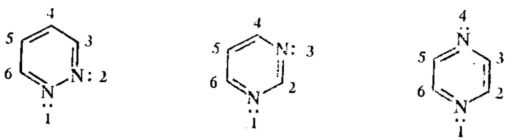
В виде гликозидов *антоцианов* (R — остаток моносахарида) они входят в состав цветов, ягод, овощей (R^1 = H, OH). Антоцианы меняют окраску в зависимости от кислотности среды. В кислой среде окраска сдвигается в сторону красной, в нейтральной — она фиолетовая, в щелочной сдвигается в сторону синей. Изменение окраски связано с ионизацией гидроксильных групп при изменении pH среды.

Глава XXXIX

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

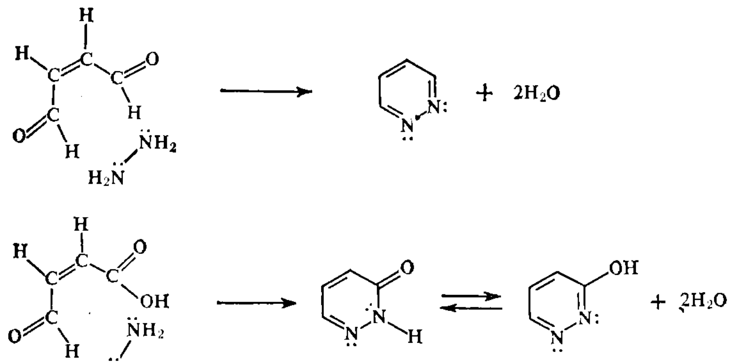
Замещением в бензоле двух углеродных атомов на гетероатомы (N, O, S) получают соответствующие гетероциклические соединения. В этой главе рассмотрены только пиридазин, пиримидин, пиразин и его производные, конденсированная система пурин, а также важные природные продукты — нуклеозиды, нуклеотиды и нуклеиновые кислоты.

А. ПИРИДАЗИН, ПИРИМИДИН И ПИРАЗИН



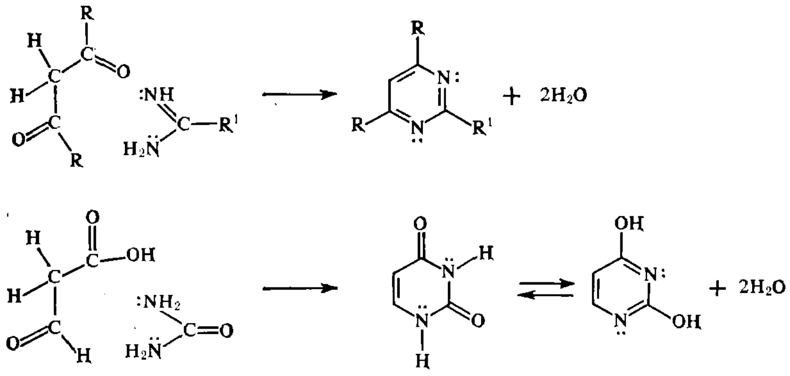
1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Пиридазин и его производные. Для замыкания цикла пиридазина применяют гидразин и соответствующую четырехуглеродную компоненту, например малеиндиальдегид, малеинальдегидную кислоту:



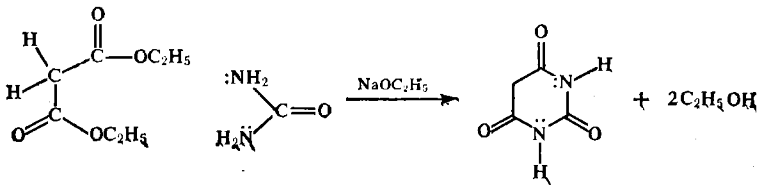
пиридазон 3-гидроксипиридазин

2. Пиримидин и его производные. Для синтеза цикла пиримидина применяют соединения, содержащие атомы азота в положениях 1 и 3 (амидины, мочевина, тиомочевина и др.) и β-дикарбонильные соединения:



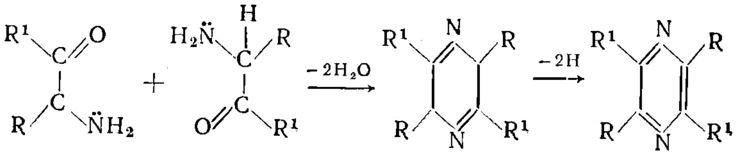
урацил 2,4-дигидроксипиримидин

При взаимодействии формилуксусной кислоты и мочевины образуется урацил. Необходимую формилуксусную кислоту получают из яблочной кислоты и олеума непосредственно в реакционной среде. Малоновый эфир и мочевина дают барбитуровую кислоту:



барбитуровая кислота

3. Пиразин и его производные. Цикл дигидропиразина образуется в реакции самоконденсации α-аминокарбонильных соединений:

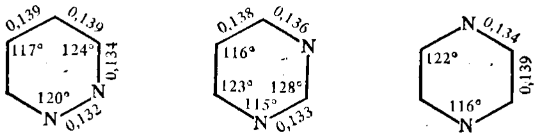


2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Пиридазин, пиримидин, пиразин и их производные — бесцветные вещества, растворимые в воде. Производные с группами C=O и N—H образуют прочные межмолекулярные водородные связи, что повышает температуру плавления и понижает растворимость.

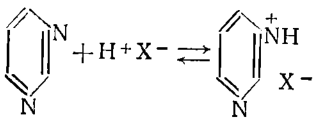
Эти соединения являются аналогами пиридина и бензола, молекулы стабилизированы в результате циклической делокализации 6π-электронов. Так как эти соединения содержат два атома азота, имеются две неподеленные пары электронов.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что длины связей С—С близки к длинам связей в пиридине и бензоле:



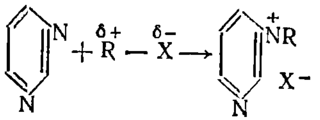
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Основность. Пиридазин, пиримидин и пиразин — более слабые основания, чем пиридин. Так выражается электроноакцепторное действие второго атома азота:



Значения $pK_{BH^+}(H_2O)$: пиридазин — 2,33, пиримидин — 1,3, пиразин — 0,6. Протонирование второго атома азота возможно только в концентрированных растворах кислот.

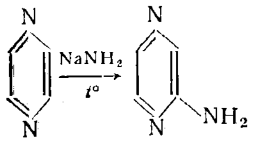
2. Взаимодействие с электрофильными реагентами. Центром атаки электрофильного реагента является один из атомов азота. Сильные алкилирующие реагенты образуют N-алкилониевые соли, например соль N-алкилпиримидиния:



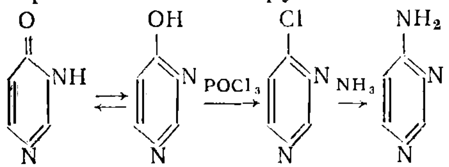
Осуществить реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования практически не удается.

Более активно в реакции электрофильного замещения вступают гидрокси- и алкоксипроизводные.

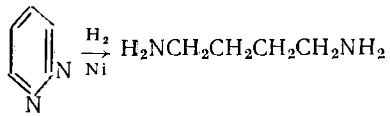
3. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Пиридазин, пиримидин и пиразин реагируют с сильными нуклеофилами легче, чем пиридин. Для них характерна реакция Чичибабина:



Активно с нуклеофилами реагируют галогенпроизводные, которые легко синтезируются из гидроксипроизводных:



4. Гидрирование. Пиридазин, пиримидин и пиразин гидрируются легче, чем пиридин. Пиридазин расщепляет цикл, пиримидин образует гексагидропиримидин, а пиразин — пиперазин:

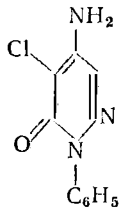


5. Окисление. Пиридазин, пиримидин и пиразин стабильны к действию сильных окислителей. Пероксикислоты и H_2O_2 при взаимодействии с этими гетероциклическими соединениями образуют N-оксиды. Метилзамещенные производные при действии CrO_3 или $KMnO_4$ окисляются до карбоновых кислот.

4. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

1. Пиридазин и его производные. *Пиридазин* — бесцветная жидкость со слабым запахом; т. пл. —8 °С, т. кип. 208 °С, растворяется в воде.

Пиридазин используют в органическом синтезе, его производные являются важными гербицидами.

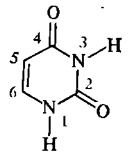


Феназон (пирамин) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 200 °С. Его получают из дихлормалеинальдегидной кислоты и фенилгидразина. Это эффективный гербицид для уничтожения сорняков на полях сахарной свеклы.

2. Пиримидин и его производные. *Пиримидин* — бесцветное вещество со слабым запахом; т. пл. 21 °С, т. кип. 124 °С, растворяется в воде. Его получают

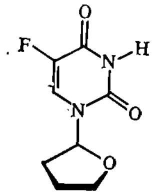
каталитическим восстановлением 2,4-дихлорпиримидина, который, в свою очередь, синтезируют из урацила.

Пиримидин используют в органическом синтезе.



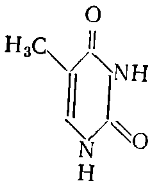
Урацил (2,4-дигидроксипиримидин) — бесцветное малорастворимое кристаллическое вещество, т. пл. 335 °С. Его получают из гидролизатов нуклеиновых кислот, синтетически — из яблочной кислоты и мочевины.

Урацил — таутомерное соединение, более стабильной является диоксоформа, представляющая собой слабую NH-кислоту ($pK_a = 9,4$). Предполагают, что первой ионизируется связь N—H у первого атома азота. Урацил вступает в реакции электрофильного замещения у атома углерода в положении 5.



фторафур

Урацил входит в состав важных природных веществ — нуклеозидов и нуклеиновых кислот. Производные 5-фторурацила, например *фторафур* (С. А. Гиллер), являются эффективными противораковыми препаратами.

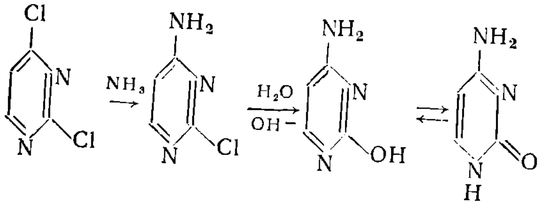


Тимин (5-метилурацил) — бесцветное малорастворимое кристаллическое вещество с т. пл. 318 °С. Стабильной таутомерной формой является диоксоформа.

Тимин входит в состав важных природных веществ — нуклеозидов, нуклеотидов и нуклеиновых кислот.

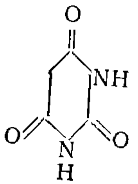
Цитозин (2-гидрокси-4-аминопиримидин) — бесцветное малорастворимое вещество с т. пл. 320—325 °С.

Впервые был выделен из гидролизатов нуклеиновых кислот. Синтетически его получают из урацила превращением последнего в 2,4-дихлорпиримидин и последовательным аммонолизом и гидролизом:



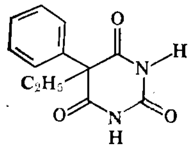
Цитозин является слабым основанием, сравнимым с анилином ($pK_{BH^+} = 4,6$) и очень слабой NH-кислотой ($pK_a = 12,2$).

Цитозин входит в состав нуклеиновых кислот.

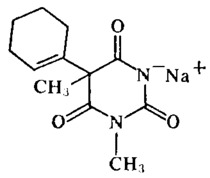


Барбитуровая кислота — бесцветное малорастворимое кристаллическое вещество с т. пл. 245 °С. Ее получают из малонового эфира и мочевины. Стабильной таутомерной формой является триоксоформа. Барбитуровая кислота является CH-кислотой ($pK_a = 4,05$), по свойствам она подобна циклическим β-дикетонам.

В медицине применяются 5,5-дизамещенные барбитуровые кислоты — так называемые *барбитураты*. Они являются сильными снотворными веществами:



фенобарбитал, люминал

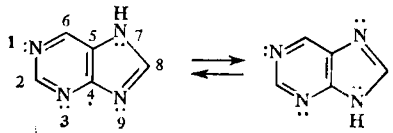


гексенал

3. **Пиразин** — бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом; т. пл. 57 °С, т. кип. 118 °С, растворяется в воде, образует гидрат. Его получают каталитическим дегидрированием пиперазина. Используют в органическом синтезе.

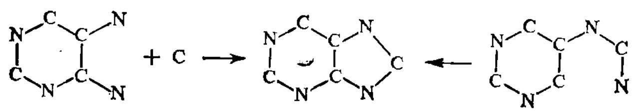
Б. ПУРИН

В системе пурина сохранилась нумерация атомов, которая не соответствует общим правилам, применяемым для гетероциклических соединений. Пурин является таутомерной системой, в кристаллическом состоянии нахождение водородного атома более вероятно в положении 7:

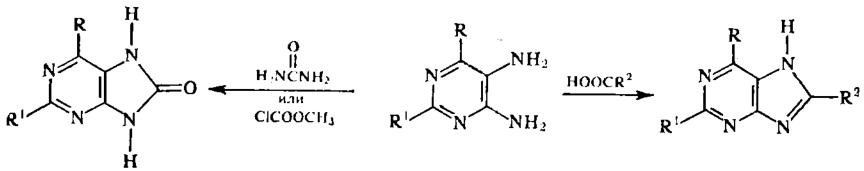


1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

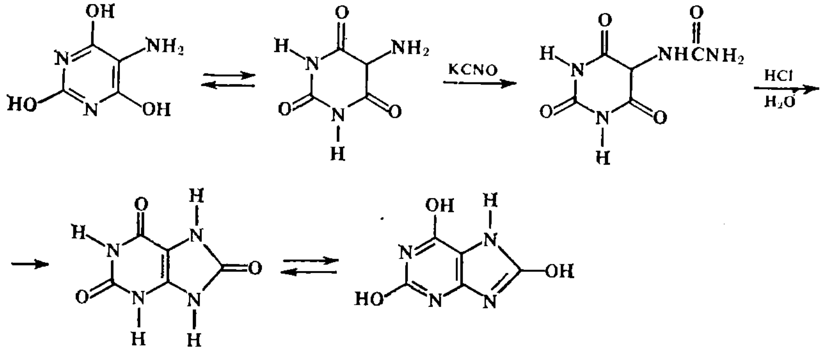
Для построения системы пурина обычно используют производные пиримидина и «пристраивают» цикл имидазола:



Пурин и его производные получают из 5,6-диаминопиримидина или его гидроксипроизводных (В. Траубе):



Исходными могут быть также аминогидроксипиримидины, например аминобарбитуровая кислота (Э. Фишер):



мочевая кислота 2,6,8-тригидроксипурин

2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

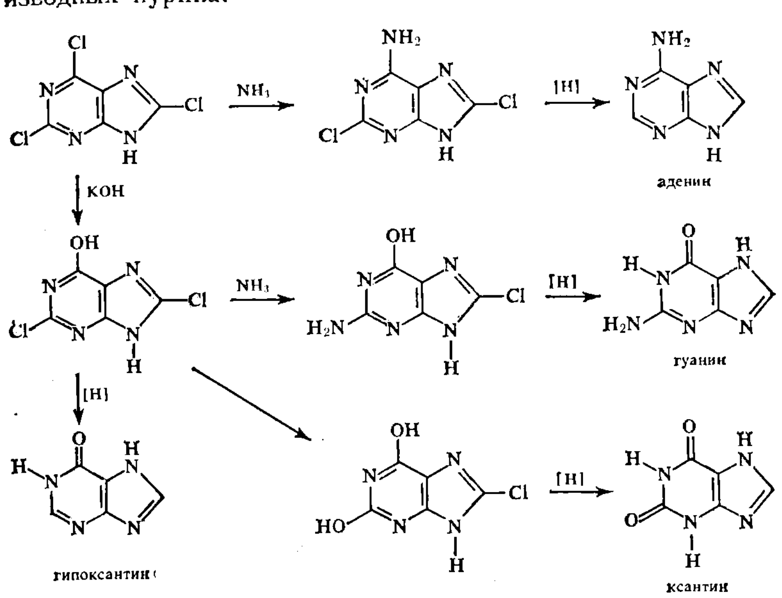
Пурин и его производные — бесцветные кристаллические вещества. Производные с гидрокси-(оксо-) и аминогруппами малорастворимы и высокоплавки благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию посредством водородных связей.

Пурин содержит сопряженную 10π-электронную систему со значительной энергией делокализации, стабилен к действию окислителей.

Пурин является амфотерным соединением, представляет собой слабую NH-кислоту (pK_a=8,9) и слабое основание (pK_{BH^+}=2,4, протонирование по имидазольному азоту). Алкилирование дает 9-алкилпроизводные.

Гидроксипроизводные пурина являются таутомерными соединениями, существуют в таутомерной оксоформе, представляют собой NH-кислоты.

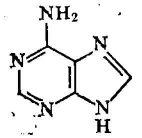
Галогенпроизводные пурина служат исходными для получения гидрокси- и аминопроизводных путем реакции нуклеофильного замещения. Так, 2,6,8-трихлорпурин, получаемый из мочевой кислоты и $POCl_3$, служит исходным для синтеза важных производных пурина:



3. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ И ПРОИЗВОДНЫЕ

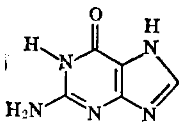
Пурин — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 216 °С, растворяется в воде. Получают из 5,6-диаминопиримидина. Используют в органическом синтезе.

Аденин (6-аминопурин) — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 360—365 °С, мало растворяется в воде.



Получают аденин из гидролизатов дрожжевых нуклеиновых кислот. Известны различные методы синтеза, в том числе из 4,5,6-триаминопиримидина или 2,6,8-трихлорпурина. В промышленности разработан также метод получения из формамида и $POCl_3$ при нагревании под давлением.

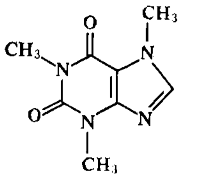
Аденин является основанием, присоединяет два протона — у первого (pK_{BH^+}=9,8) и седьмого (pK_{BH^+}=4,15) атомов азота. Аденин входит в состав нуклеотидов, нуклеозидов и нуклеиновых кислот (аденозин, аденозинтрифосфорная кислота). Используют в качестве исходного соединения для органического и микробиологического синтеза и в медицине, например в качестве консерванта донорской крови.



Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 365 °С. Содержится в экскрементах птиц, чешуе рыб и рептилий, в гидролизатах нуклеиновых кислот. Синтетически может быть получен из 2,6,8-трихлорпурина или другими способами.

Стабильной таутомерной формой гуанина является оксоформа. Гуанин — слабая NH-кислота (pK_a=9,2) и слабое основание (pK_{BH^+}=3,3).

Гуанин входит в состав нуклеотидов, нуклеозидов и нуклеиновых кислот.

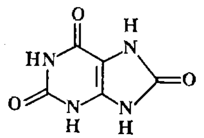


Кофеин — бесцветное кристаллическое вещество; т. пл. 235 °С, возгоняется, растворяется в воде.

Кофеин является алкалоидом, встречается в кофейных бобах и чайных листьях, из которых он и получается.

Кофеин — основание, образует соли с кислотами. Широко используется в медицине в качестве стимулятора центральной нервной системы.

Мочевая кислота — бесцветное малорастворимое кристаллическое вещество. Мочевая кислота — продукт обмена веществ живых организмов, в значительных количествах встречается в птичьих экскрементах. Синтетически получается из барбитуровой кислоты (с. 710).



Мочевая кислота является таутомерным соединением, более стабильна триоксоформа. Соединение является двухосновной NH-кислотой и образует два ряда солей (уратов).

При взаимодействии с $POCl_3$ образует 2,6,8-трихлорпурин, исходное для синтеза различных производных пурина.

В. НУКЛЕОЗИДЫ, НУКЛЕОТИДЫ И НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеозиды и нуклеотиды являются продуктами гидролиза нуклеиновых кислот, но встречаются также в живом организме в несвязанном состоянии.

Нуклеиновые кислоты являются составной частью всех живых клеток, входят в состав вирусов. Впервые выделены из клеточных ядер в 1869 г. Позже было установлено, что нуклеиновые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения, в макромолекулы которых входят производные пиримидина и пурина, фосфорная кислота и моносахарид — *D*-рибоза или *D*-дезоксирибоза.

Существует два различных типа нуклеиновых кислот — *рибонуклеиновые кислоты (РНК)* и *дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)*, разница между которыми заключается в строении моносахаридного остатка. В результате гидролиза РНК в зависимости от условий получают соединения производных пиримидина или пурина с рибозой и фосфорной кислотой — *нуклеотиды* или соединения производных пиримидина или пурина с рибозой — *нуклеозиды*. Конечными продуктами гидролиза являются урацил, тимин, цитозин, аденин, гуанин, *D*-рибоза и фосфорная кислота.

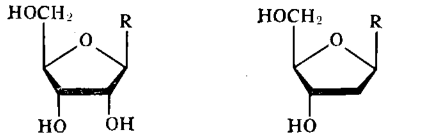
В результате гидролиза ДНК соответственно получаются дезоксирибонуклеотиды, дезоксирибонуклеозиды и в конечном счете

тимин, цитозин, аденин, гуанин, *D*-дезоксирибоза и фосфорная кислота.

Нуклеиновые кислоты играют исключительную роль в жизненных процессах живых организмов. Они являются, с одной стороны, носителем генетической информации, основой развития организма, а с другой стороны, матрицей, на которой синтезируются специфические белки и нуклеиновые кислоты.

1. НУКЛЕОЗИДЫ

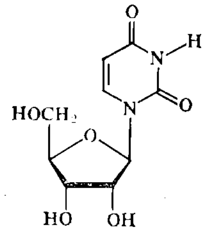
Нуклеозиды представляют собой соединения гидрокси- или аминопроизводных пиримидина и пурина с рибозой или дезоксирибозой, в которых осуществляется связь C—N между углеродным атомом альдегидной группы моносахарида и соответствующим атомом азота гетероцикла, при этом остаток гетероцикла находится в β-положении цикла фуранозы (N-гликозиды):



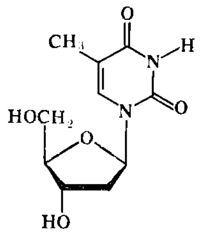
рибонуклеозиды дезоксирибонуклеозиды

(R — остаток гетероцикла).

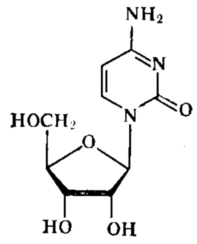
Ниже приведено строение некоторых нуклеозидов:



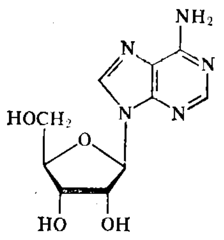
уридин



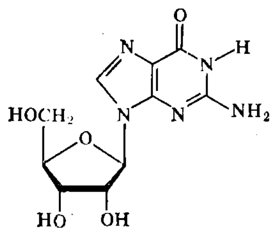
дезокситимидин



цитидин



аденозин

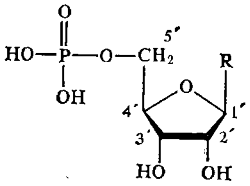


гуанозин

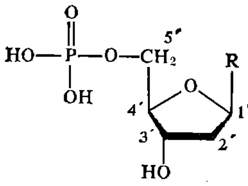
Нуклеозиды представляют собой бесцветные кристаллические водорастворимые вещества, обладающие химическими свойствами соответствующего гетероциклического соединения и рибозы (дезоксирибозы).

2. НУКЛЕОТИДЫ

Нуклеотиды являются эфирами нуклеозидов и фосфорной кислоты — нуклеозидфосфатами, обычно этерифицирована гидроксильная группа рибозы или дезоксирибозы в положении 5′:

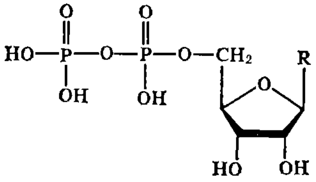


рибонуклеотиды

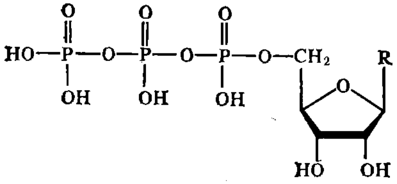


дезоксирибонуклеотиды

Известны также дифосфаты и трифосфаты:



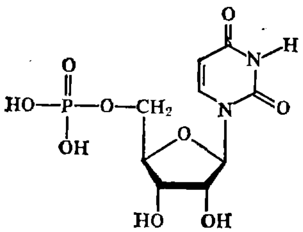
рибонуклеозид-5′-дифосфаты



рибонуклеозид-5′-трифосфаты

Нуклеотиды являются составными частями нуклеиновых кислот и некоторых ферментов. Многие нуклеотиды обладают физиологической активностью.

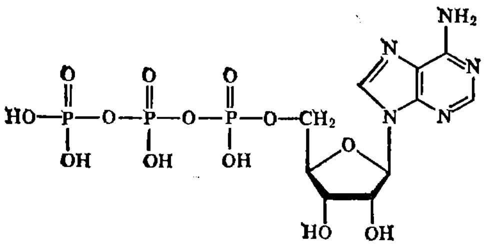
Уридин-5′-монофосфорная кислота — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 202 °С, хорошо растворяется в воде; $[\alpha]_D=9{,}5°$.



Является кислотой ($pK_a=6{,}4$) вследствие ионизации связи О—Н фосфорной кислоты, образует соли. Характерны свойства урацила и рибозы.

Соединение содержится в живых организмах как в свободном состоянии, так и в составе нуклеиновых кислот.

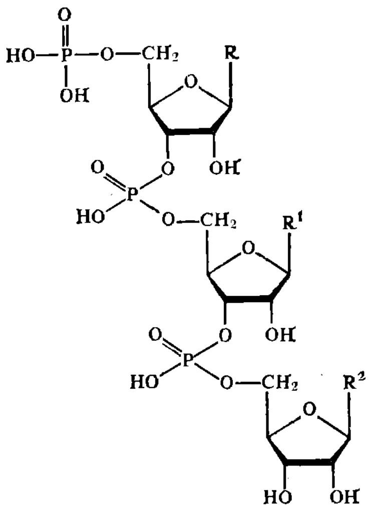
Аденозин-5′-трифосфорная кислота (АТФ) — бесцветное водорастворимое вещество, образует стабильные соли. Связи Р—О—Р легко гидролизуются, при этом выделяется значительное количество энергии (33—46 кДж/моль):



АТФ играет важную роль в процессах обмена веществ в живых организмах. Она является своеобразным аккумулятором энергии, поставщиком химической энергии в различных процессах биосинтеза и в таких физиологических процессах, как сокращение мышц.

3. ПОЛИНУКЛЕОТИДЫ И НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеотиды могут связываться друг с другом при использовании фосфатной связи С—О—Р. Так могут образоваться динуклеотиды, тринуклеотиды, олигонуклеотиды. Нуклеиновые кислоты являются полинуклеотидами, в которых нуклеотидные молекулы связаны между собой 3′-5′-фосфатной связью С—О—Р—О—С. В приведенной формуле тринуклеотида R, R^1 и R^2 — остатки урацила, тимина, цитозина, аденина или гуанина.



Нуклеиновые кислоты — фосфорсодержащие биополимеры, которые построены из остатков нуклеозидов (N-гликозидов рибозы или дезоксирибозы и производных пиримидина и пурина), связанных между собой фосфодиэфирными связями (рис. 101).

Нуклеиновые кислоты, как и белки, очень разнообразны, соответственно различны и их специфические функции в организме. Молекулярные массы нуклеиновых кислот также различны — от нескольких тысяч до миллиардов. Это соответствует числу остатков нуклеозидов от 10 до 10^6.

Нуклеиновые кислоты, как и белки, имеют первичную и вторичную структуру.

П е р в и ч н а я с т р у к т у р а нуклеиновых кислот определяется последовательностью расположения нуклеозидов, связанных фосфодиэфирной связью, или просто последовательностью производных пиримидина и пурина. Обычно это относится к урацилу (U), тимину (T), цитозину (C), аденину (A) и гуанину (G). Другие соединения встречаются очень редко. Первичная структура схематично изображается совокупностью букв, например:

pUpUpGpApGpCpUpG ...

(буквой «р» обозначают остаток фосфорной кислоты).

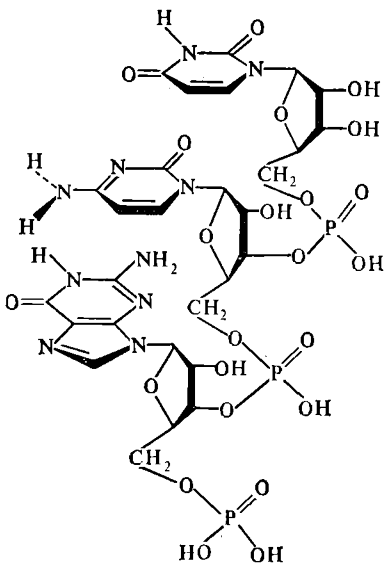


Рис. 101. Тринуклеотид из гуанина, цитозина и урацила, pGpCpU

Вторичная структура нуклеиновых кислот представляет собой пространственное расположение макромолекул. Это определяется внутримолекулярным и межмолекулярным взаимодействием, главным образом посредством водородных связей.

Известны различные вторичные структуры.

Известны одноцепочечные (однонитевые) нуклеиновые кислоты, цепь которых может принимать различные пространственные формы, в том числе спиралеобразные, в которых плоские молекулы производных пиримидина и пурина, как правило, расположены одна над другой в виде стопки, расстояние между плоскостями около 0,34 нм.

Основу макромолекулы нуклеиновых кислот составляет полиэфир фосфорной кислоты и рибозы (дезоксирибозы). К этой макромолекуле присоединены производные пиримидина и пурина. Но именно при помощи этих пиримидиновых и пуриновых остатков осуществляются все многосторонние внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, которые обусловливают все функции нуклеиновых кислот в живом организме.

Для многих ДНК характерно существование в виде комплексов, образующихся из двух полинуклеотидных цепей, которые стабилизируются водородными связями. Такие нуклеиновые кислоты называются двухцепочечными (двухнитевыми). Как показали на основе рентгеноструктурного анализа и химических данных Д. Уотсон и Ф. Крик (1953), двухцепочечные нуклеиновые кислоты в пространстве образуют структуру *двойной спирали* (рис. 102).

Две макромолекулы нуклеиновых кислот закручены в спирали, при этом спирали находятся одна в другой и связаны между собой посредством водородных связей, которые образуются между пиримидиновыми и пуриновыми остатками. Спираль образует полиэфир фосфорной кислоты, а плоские молекулы производных пиримидина и пурина находятся внутри спирали, образуя ее сердцевину.

Межмолекулярные водородные связи образуются только между определенными парами производных пиримидина и пурина, которые называются *комплементарными парами*. Такими комплементарными парами являются урацил—аденин, тимин—аденин и цитозин—гуанин (рис. 103).

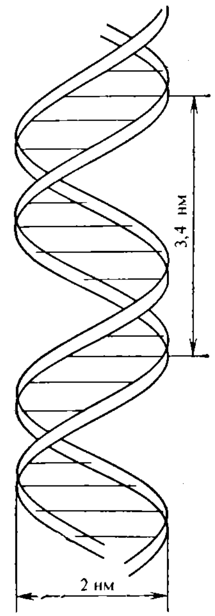


Рис. 102. Схема двойной спирали ДНК

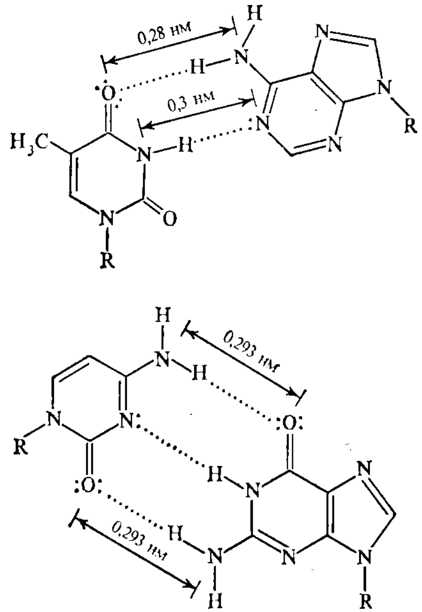


Рис. 103. Комплементарные пары тимин-аденин с двумя водородными связями и цитозин-гуанин с тремя водородными связями

В схеме двойной спирали ДНК (рис. 102) лентами изображены макромолекулы полиэфира фосфорной кислоты и дезоксирибозы, а соединяющими прямыми — плоскости молекул производных пиримидина и пурина, образующие комплементарные пары.

В особых условиях двойная спираль может раскручиваться с образованием однонитевых нуклеиновых кислот.

Основные виды нуклеиновых кислот. ДНК входят в состав всех живых клеток и многих вирусов и фагов. Большая часть вирусов и фагов содержит ДНК с $M \approx 30 \cdot 10^6 \ldots 200 \cdot 10^6$. Одна вирусная частица содержит одну молекулу ДНК или один двухцепной комплекс.

В состав клеточного ядра бактерий входят ДНК с $M \approx 2{,}8 \cdot 10^9$. В ядрах клеток высших животных и растений находятся ДНК большой длины (до 2 мм или больше), молекулярная масса которых превышает $5 \cdot 10^9$.

Известны также внеядерные ДНК, которые входят в состав различных субклеточных частиц — митохондрий и хлоропластов.

Задачи ДНК — обеспечение возможности самовоспроизведения клетки, хранение и передача генетической информации, обеспечение синтеза РНК, участвующей далее в синтезе белков в клетке.

РНК, подобно ДНК, являются необходимыми компонентами живых клеток. Разные типы РНК имеют различные биологические функции.

Известны вирусы, содержащие РНК, которая обеспечивает генетическую информацию: $M \approx 1 \cdot 10^6 \ldots 3 \cdot 10^6$.

В клетке встречаются в основном три типа РНК: рибосомальные, транспортные и информационные. Рибосомальные РНК имеют $M \approx 10^4 \ldots 10^6$. Транспортные РНК способны связываться с аминокислотами, при этом каждый вид только с определенной аминокислотой. Их молекулярная масса $3 \cdot 10^4$, что соответствует около 100 остатков нуклеотидов. Информационные РНК являются особого вида РНК, нуклеотидная последовательность которых определяет аминокислотную последовательность синтезируемого белка.

Генетическая информация и механизм ее передачи. Генетическая информация — это набор данных, определяющих структурные и

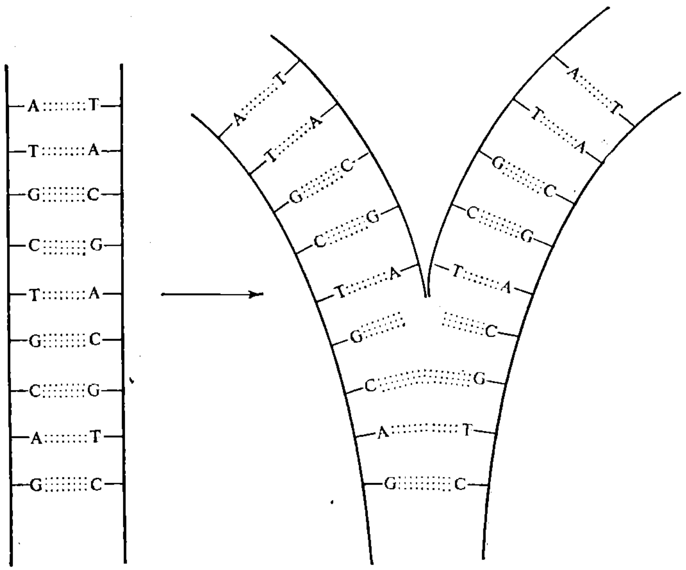


Рис. 104. Схема репликации двуцепочечного комплекса ДКН (двойной спирали). Упрощенно обе цепи нарисованы растянутыми

функциональные свойства клеток. Генетическая информация (генетический код) зашифрована в нуклеотидной последовательности ДНК (в отдельных случаях РНК). При делении клетки эта информация должна передаваться от одного поколения клеток следующему. Для этого должно осуществляться точное воспроизведение (репликация, дупликация, копирование) ДНК. Это является очень сложным процессом. Матрицей для репликации служат однонитевые ДНК, которые образуются при расхождении цепей двойной спирали. На каждой из них синтезируется нóвая комплементарная цепь спирали. Схематично это показано на рис. 104.

Местонахождение каждого нуклеотида в цепи определяется образованием комплементарных пар Т—А и С—G. Процесс осуществляется с участием фермента — ДНК-полимеразы, которая катализирует подстановку в синтезирующиеся цепи дезоксирибонуклеотидных звеньев из присутствующих в системе дезоксирибонуклеозид-5′-трифосфатов. Фактически процесс репликации имеет еще более сложный характер. На одной из цепей ДНК под действием РНК-полимеразы происходит образование коротких фрагментов РНК (50—100 нуклеотидов), которые служат основанием построения фрагментов ДНК.

Так происходит *транскрипция* генетической информации от ДНК на РНК и от РНК на ДНК. На основе ДНК-матрицы синтезируются РНК, служащие для передачи генетической информации из ядра в цитоплазму.

В ДНК в форме специфической последовательности Т, А, С и G закодирована аминокислотная последовательность всех клеточных белков. Кодирование осуществляется триплетами из тимина, аденина, цитозина и гуанина. Три основания *(кодон)* кодируют одну аминокислоту. Тем самым ДНК действует как матрица для синтеза белков в клетке. Определенные участки ДНК (гены) ответственны за то или иное действие в клетке. Каждая клетка содержит полный набор информации для строительства своих белков, ферментов.

Синтез белка включает перенос информации (транскрипцию) от ДНК к молекуле РНК, которая синтезируется на ДНК-матрице и комплементарна данной части цепи ДНК — гену. Эта информационная, или матричная, РНК точно отражает последовательность нуклеотидов в определенной части ДНК. Так, информационная РНК содержит остатки аденина там, где ДНК содержит тимин, остатки цитозина там, где в ДНК гуанин.

Триплеты из аденина, цитозина, урацила и гуанина на информационной РНК (кодоны) действуют как специфические места посадки для комплементарных триплетов (антикодонов), расположенных на молекулах транспортных РНК, у которых привязаны соответствующие аминокислоты. Специфичность стыковки кодона и антикодона обусловливается специфичностью образования водородных связей между аденином и урацилом и цитозином и гуанином. Например, для аланина кодоном является триплет GCA, следовательно, антикодоном — CGU. Фенилаланин кодируется триплетами UUU или UUC, глицин — GGC или GGA, GGG, GGU.

Таким образом осуществляется последовательность соединения аминокислот в специфические белки, которая первично записана на определенных участках ДНК — *генах*.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Учебное издание

Нейланд Ояр Янович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова*
Редактор *А. В. Бородина*
Мл. редакторы *С. М. Ерохина, Л. С. Макаркина*
Художник *В. В. Гарбузов*
Художественный редактор *Е. Д. Косырева*
Технический редактор *Г. А. Фетисова*
Корректор *С. К. Завьялова*

ИБ № 6812

Изд. № ХИМ—771. Сдано в набор 19.12.88. Подп. в печать 26.07.89. Формат $60\times90^{1}/_{16}$. Бум. тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 47,0 усл. печ. л. 47,0 усл. кр.-отт. 50,44 уч.-изд. л. Тираж 35 000 экз. Заказ № 517. Цена 2 руб.

Издательство «Высшая школа». 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113054, Москва, Валовая, 28